Journal für praktische Chemie

N. F. Band 142, Heft 6—7 28. Februar 1935

Mitteilung aus dem Laboratorium J. Erdös in Budapest

Kondensier-Fraktionier-Kolben

Von **Jos. Erdös**

Mit 2 Figuren

(Eingegangen am 29. November 1934)

Ich möchte vorderhand nur solche Reaktionen behandeln, bei denen sich durch Austritt von Wasser aus zwei Verbindungen ein neuer Körper bildet. Die übrigen Kondensationen, wo Alkohol, Ammoniak, Halogen, Salzsäure usw. austritt, seien vorläufig beim Arbeiten mit den neuen Kolben ausgeschaltet, obwohl die Anwendbarkeit durchaus wahrscheinlich ist.

Das Esterifizieren organischer, wie auch anorganischer Säuren — die typische Kondensation mit Wasseraustritt — ist bekanntlich als umkehrbare Reaktion durch bedeutende Überschüsse einer Komponente beeinflußbar, oder man kann durch Entfernen des entstandenen Wassers die Umsetzung vervollkommnen. Das dynamische Gleichgewicht der reagierenden Komponenten wird auch dadurch im obigen Sinne gestört und die Rektion nach der rechten Seite gefördert:

$$R—COOH + R—OH \rightleftharpoons R—COOR + H_2O,$$

$$A—OH + R—OH \rightleftharpoons A—OR + H_2O$$

wo R Alkyle, A anorganische Säurereste bedeutet.

Die Anwendung eines Säure- oder Alkoholüberschusses ist theoretisch einfach, stößt aber in der Praxis oft auf bedeutende Schwierigkeiten. Es sei nur darauf hingewiesen, daß zur Erreichung einer Ausbeute von etwa 95% an Essigsäure-Äthylester auf 1 Mol. Säure 10 Mol. Alkohol anzuwenden sind. Durch Entziehung des Wassers z. B. mit Schwefelsäure, Chlorcalcium und dgl. wird durch deren zerstörende Wirkung oder durch Bildung von Krystallalkohol usw. öfters gehemmt. Die Be-

rührung des Reaktionsgutes mit wasserentziehenden Mitteln ist daher nicht immer vorteilhaft; daher habe ich getrachtet bei Kondensationen unter Wasserabgabe das wasserbindende Material in wirksamer Weise und günstigster Lage anzubringen. Das geschah folgendermaßen:

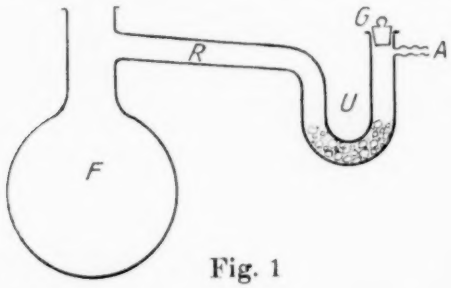


Fig. 1

Die weithalsige Ableitungsröhre eines Fraktionierkolbens „*R*“ ist als **U**-Röhre „*U*“ ausgebildet, in dem das Wasserentziehungsmittel untergebracht wird. Zu diesem Zwecke kann man $CaCl_2$, P_2O_5, konz. H_2SO_4 und ähnliche Stoffe benützen. Der freie Schenkel des **U**-Rohres ist durch einen Glasschliffstopfen, Kork oder Gummi abgesperrt „*G*“, das Ansatzrohr „*A*“ dient zum Evakuieren. Der Durchmesser der Ableitungsröhre „*R*“ soll etwa gleich dem des Kolbenhalses sein, das **U**-Rohr sei so bemessen, daß der Inhalt alles entweichende Wasser aufnehmen kann. Beim Evakuieren ist selbstredend ein Sicherheitsventil anzubringen, damit aus dem Rohre „*U*“ keine Flüssigkeit nach „*F*“ zurücktreten kann.

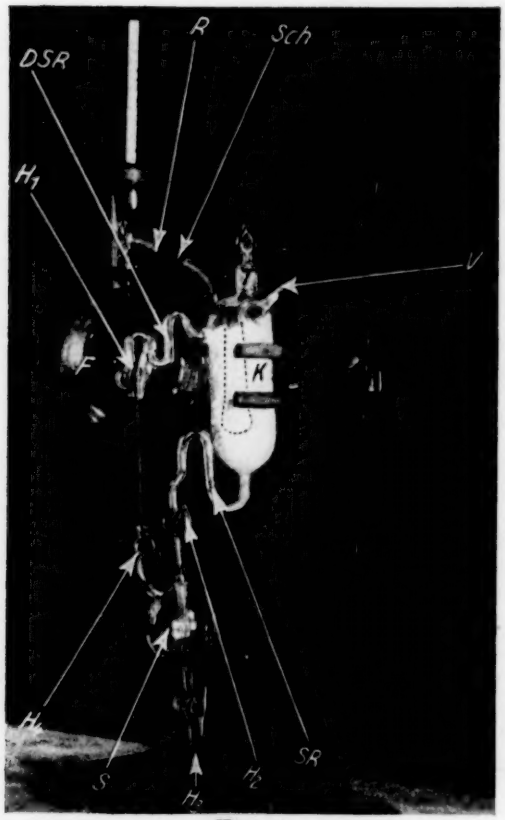


Fig. 2

Mit solchen einfachen Vorrichtungen, sowie mit der in Fig. 2 wiedergegebenen komplizierteren Apparatur kann man mit guter Ausbeute die mannigfaltigsten Kondensationen vornehmen. Das sich bildende Wasser wird in diesen Apparaten sofort nach dem Entstehen weggeschafft und dadurch die Ver-

seifung des gebildeten Produktes vermieden. Das Ableitungsrohr „*R*“ sei dicht über der Halsmündung angeschmolzen, es habe bei 1—1,5 Liter Kolben etwa 25 mm Durchmesser und etwa 150 mm Länge. Durch den Schliff „*Sch*“ ist das Rohr mit dem Kondensiergefäß „*K*“ verbunden und hat ein durchlöchertes Ende (in der Figur punktiert). „*K*“ ist durch einen Tubus „*T*“ und ein Ansatzrohr zur Luftpumpe „*V*“ versehen. Etwas unter der Eintrittsstelle ist ein dickwandiges Doppelschwanenhalsrohr „*DSR*“ mit Hahn „H_1“ von etwa 1,5 mm lichte Weite angebracht. Das Gefäß „*K*“ ist durch ein Schwanenhalsrohr „*SR*“ und Hahn „H_2“ mit dem Sammelgefäß „*S*“ verbunden, welches etwa halb so groß wie „*K*“ ist und unten in einen weiten Hahn „H_3“ endet. An „*S*“ ist noch ein kurzer Rohransatz mit dem Dreiweghahn „H_4“ angebracht, welcher mit „H_1“ durch Vakuumschlauch verbunden ist. Der Schwanenhals „*SR*“ sei so gebogen, daß die obere Kurve sich mit dem unteren Ende von „*R*“ ungefähr in einer Ebene befindet. Im Halse von „*F*“ ist ein Thermometer durch Glasschliff-, Kork- oder Gummipfropfen befestigt. Die zu kondensierenden Stoffe werden im Fraktionierkolben gemischt und (im Vakuum) durch entsprechendes Bad erhitzt. Das abdestillierende Wasser wird in „*K*“ mittels Calciumchlorid, Phosphorpentoxyd usw. gebunden. Wenn sich in „*K*“ Flüssigkeit ansammelt, kann man sie durch Öffnen von „H_1“ und „H_2“ sowie „H_4“ in „*S*“ absaugen, nach Schließen von „H_1“ und „H_2“ und Einlassen von Luft durch „H_4“ mittels „H_3“ entfernen. Nachdem man durch „H_1“ und „H_2“ Luft im Apparat hat eintreten lassen, kann man durch „*T*“ frisches Wasserbindungsmittel einfüllen. Nachdem man „H_3“ und „*T*“ abgesperrt und evakuiert hat, kann man in wenigen Minuten die Operation fortsetzen.

Der Apparat ist auch zur fraktionierten Vakuumdestillation gut geeignet: Zur Trennung der Anteile saugt man die Fraktion nach „*S*“ ab, schließt die Hähne, läßt durch „H_4“ Luft in „*S*“ eintreten und die Flüssigkeit durch „H_3“ ausfließen; dann sperrt man diesen Hahn ab, evakuiert auch „*S*“ durch „H_2“ oder „H_4“ und wiederholt diese Manipulationen zur Gewinnung der nachfolgenden Fraktionen. Wenn man den Fraktionierkolben durch einen doppelt durchbohrten Kork absperrt, in dessen eine Öffnung ein Scheidetrichter eingesetzt

ist, ist auch ein kontinuierliches Arbeiten möglich. Das Kondensiergefäß „*K*" ist in diesem Falle natürlich leer. Entsprechende Kühlung kann man durch Berieselung von „*K*" sowie durch Einstellen in Wasser oder eine andere passende Kühlflüssigkeit bewerkstelligen.

Meine Apparatur ist seit Monaten im Betrieb, und ich habe sie u. a. bei der Darstellung von Glycerin–Phosphorsäure mit gutem Erfolge gebraucht; innerhalb 2—$2^1/_2$ Stunden wurden Ausbeuten von 95% erhalten. Gleiche Teile krystallinische Phosphorsäure ($2\,H_3PO_4 . H_2O$) und Glycerin (spez. Gew. 1,26) wurden bei einer Innentemperatur von 130—138° gehalten.

Zur Gewinnung von zimtsaurem Ammonium werden 100 g Malonsäure und 300 ccm Alkohol mit Ammoniakgas gesättigt und nach Zugabe von 100 g Benzaldehyd im Apparate $^1/_2$ Stunde am Wasserbade erwärmt. Das Wasser wird nachher in etwa $2^1/_2$ Stunden im Vakuum (150 mm) abdestilliert, wobei die gebildete Kohlensäure auch entweicht. Ausbeute etwa 115 g Ammoniumcinnamat, d. h. 85% der theoretischen Menge.

Darstellung von Oxalsäurediäthylester: 150 g entwässerte Oxalsäure und 200 g 96-prozent. Weingeist wurden in etwa 1 Stunde auf 90° erwärmt; dann wird die Luftpumpe eingeschaltet und weitere 3—$3^1/_2$ Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Bei der fraktionierten Destillation erhält man 150 g Ester vom Sdp. 183—184°, und als Nebenprodukt etwa 40 g einer Fraktion von 145—152°, die praktisch reiner Ameisensäureäthylester ist.

Das Ausprobieren der Apparatur bei den Kondensationen im allgemeinen möchte ich als aussichtsreiche Arbeitsweise warm empfehlen.

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Universität zu Budapest

Die Synthese der Glucokaffeesäure

Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 10. Dezember 1934)

Die Kaffeesäure ist im Pflanzenreich sehr verbreitet. Sie wurde z. B. im Überwallungsharz der Schwarzkiefer[1]) (Pinus Laricio Poir.) und der Lärche aufgefunden. Aus dem Schierling (Connium maculatum) wurde sie von A. W. Hoffmann[2]) isoliert; Körner[3]) fand sie in der Rinde von Cinchona cuprea. Die bekannteste Darstellung[4]) der Kaffeesäure ist die bei der alkalischen Spaltung der in den Kaffeebohnen vorkommenden Chlorogensäure. Mehrere Forscher haben die Vermutung ausgesprochen, daß die Kaffeesäure in Form eines Glucosides in verschiedenen Pflanzen vorkommt. So haben zuletzt P. Bourcet und A. Tourton[5]) gezeigt, daß in der Digitalis purpurea nicht wie bisher irrtümlich angenommen Tannin vorkommt, sondern Kaffeesäure, und zwar vermutlich als Glucosid. Die Isolierung des Kaffeesäureglucosides ist bisher nicht geglückt. Da ich seit der Darstellung der ersten von einer aromatischen Oxycarbonsäure sich ableitenden Glucosidsäure, der Glucosyringasäure[6]), zahlreiche Vertreter dieser Körperklasse[7]) synthetisch dargestellt habe, so wandte ich mich auch der Synthese der Glucokaffeesäure zu. Die benutzte Methode ist dieselbe, die

[1]) Bamberger, Monatsh. Chem. **12**, 444 (1892); Bamberger und Landsiedl, Monatsh. Chem. **18**, 562 (1897).

[2]) Ber. **17**, 1922 (1884). [3]) Ber. **15**, 2624 (1882).

[4]) Ann. Chem. **358**, 329 (1907); Freudenberg, Ber. **53**, 232 (1920).

[5]) Bull. Soc. chim. **45**, 776 (1929).

[6]) Dies. Journ. **82**, 271 (1910).

[7]) Dies. Journ. **83**, 556 (1911); **88**, 769 (1913); **91**, 177 (1915); **97**, 221 (1918).

ich zuerst[1]) bei der Synthese der Glucosyringasäure ausgearbeitet habe. Zu diesem Zwecke kondensiert man den Ester der Oxycarbonsäure mit Tetraacetylbromglucose; bei der Verseifung des Kondensationsproduktes mit verdünnter Barytlauge werden nicht nur die Acetylgruppen abgespalten, sondern unter gleichzeitiger Verseifung der Carboxylgruppe entsteht die freie Glucosidsäure. Als Ausgangsmaterial benötigte ich den noch nicht beschriebenen Methylester der Kaffeesäure. Posner[2]) versuchte schon diese Ester mittels Methylalkohol und Schwefelsäure darzustellen, erhielt jedoch dabei nicht den gesuchten Methylester, sondern eine vom Ausgangsmaterial verschiedene neue sodalösliche Substanz. Ich versuchte vergeblich den Ester mittels Salzsäuregas darzustellen, es entstand dieselbe sodalösliche Substanz wie bei dem vorerwähnten Versuch. Die Darstellung des Methylesters der Kaffeesäure gelang mir vor kurzem[3]) auf folgendem Umwege. Ich ging von der bekannten Dicarbonmethoxykaffeesäure aus, die leicht durch Schütteln der alkalischen Lösung der Kaffeesäure mit Chlorkohlensäuremethylester darstellbar ist. Diese Verbindung wurde in ätherisch-methylalkoholischer Lösung mittels Diazomethan methyliert und aus dem Methylester durch vorsichtige Abspaltung der Carbomethoxygruppen mit kalter Natronlauge im Wasserstoffstrome der Kaffeesäuremethylester gewonnen. Diesen Ester kondensierte ich mit Tetraacetylbromglucose in alkalisch acetonischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zum Tetraacetylglucokaffeesäuremethylester; aus diesem stellte ich mittels verdünnter Barytlauge die Glucokaffeesäure her.

Glucokaffeesäure

3,6 g Kaffeesäuremethylester[4]) und 7 g Acetobromglucose wurden in 30 ccm Aceton gelöst und unter Kühlung mit einer Lösung von 0,7 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser gelöst langsam versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf 5 Stdn. lang bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln stehen gelassen.

[1]) A. a. O.
[2]) Dies. Journ. [2] **82**, 432 (1910).
[3]) Dies. Journ. [2] **142**, 33 (1935).
[4]) A. a. O.

Dann wurde das Aceton im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abgesaugt und das zurückbleibende ölige Produkt mit Wasser gut ausgewaschen.

Da das Produkt keine Neigung zur Krystallisation zeigte, wurde es direkt verseift.

3,6 g Öl wurden mit 200 ccm einer 6-prozent. Barytlösung 17 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur auf der Maschine kräftig geschüttelt. Dann wurde vom Ungelösten (1,8 g) abfiltriert, in die Lösung Kohlensäure eingeleitet und die Fällung abgesaugt. Der Rest des Bariums wurde durch verdünnte Schwefelsäure aus der Lösung quantitativ ausgefällt. Das Bariumsulfat wurde durch eine Pukallsche Zelle aus der Flüssigkeit entfernt und die Lösung im Vakuum bei einer 35° nicht übersteigenden Temperatur auf ein kleines Volumen eingedunstet. Die Lösung schied bald Krystalle aus (1 g), die nochmals aus Wasser umkrystallisiert wurden.

4,072 mg Subst.: 7,840 mg CO_2, 1,963 mg H_2O.

$C_{15}H_{18}O_9$	Ber. C 52,63	H 5,26
	Gef. „ 52,54	„ 5,35

Die Glucokaffeesäure bildet farblose Nadeln, die bei 159° bis 160° unter vorherigem Erweichen schmelzen; leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser.

Über die Synthese des 1-Propyl-pyrogallol-3,5-dimethyläthers

Von **F. Mauthner**

(Eingegangen am 21. Januar 1935)

In dem soeben erschienenen Heft Nr. 1 der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft[1]) veröffentlichen die Herren Asahina und Jasne die Synthese des 1-Propyl-pyrogallol-3,5-dimethyläthers durch katalytische Reduktion des 1-Allyl-pyrogallol-3,5-dimethyläthers. Den Herren Asahina und Jasne ist anscheinend entgangen, daß ich genau die gleiche Synthese dieser Verbindung bereits 14 Jahre vor ihnen veröffentlicht habe; meine Arbeit wurde auch im Chemischen Zentralblatt ausführlich referiert[2]).

[1]) Ber. **68**, 132 (1935).

[2]) Dies. Journ. [2] **102**, 36 (1921); Chem. Zentralbl. **1921**, II, 872.

Budapest.

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Philipps-Universität zu Marburg a. d. L.

Beitrag zur Kenntnis der Reduktion aromatischer Mono- u. Poly-Nitroverbindungen

(14. Mitteilung über die Reduktion von Nitro- und Poly-Nitroverbindungen[1])

Von **K. Brand** und **Joseph Mahr**

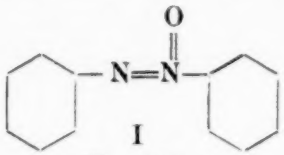
(Eingegangen am 14. Januar 1935)

Bestimmte aromatische Nitroverbindungen liefern bei der Reduktion entgegen dem Haberschen Reduktionsschema auch in sogenannter neutraler und in saurer Lösung statt der zu erwartenden β-Arylhydroxylamine und Amine die entsprechenden Azoxyverbindungen und deren Abkömmlinge. Zur Aufklärung dieses, namentlich bei Di- und Poly-Nitroverbindungen beobachteten Verhaltens haben wir die Bildungsgeschwindigkeiten einiger Azoxyverbindungen gemessen, und wir haben über die hierbei gewonnenen Ergebnisse vor einiger Zeit in diesem Journal[2]) Mitteilung gemacht. Ein von der Justus v. Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts dem einen von uns[3]) gewährtes Stipendium, für das wir auch an dieser Stelle herzlich danken, ermöglichte die Wiederaufnahme und Erweiterung der seinerzeit begonnenen Untersuchung, worüber in der folgenden Abhandlung berichtet werden soll.

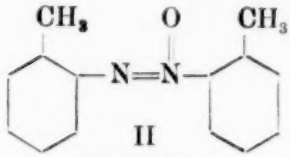
A. Nach den Angaben von Eugen Bamberger und Adolf Rising[4]) soll die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxyverbindungen durch zur Nitroso- und zur Hydroxylaminogruppe

[1]) 13. Mitteilung: dies. Journ. [2] **133**, 355—364 (1932).
[2]) Dies. Journ. [2] **131**, 97—131 (1931).
[3]) J. Mahr.
[4]) Ann. Chem. **316**, 257 (1901).

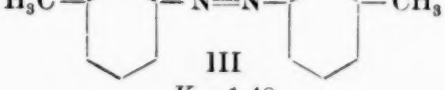
o- und p-ständige Methylgruppen verzögert, durch m-ständige Methylgruppen dagegen nur wenig beeinflußt werden. Wir konnten die Angaben von Bamberger und Rising[4]) nur für die o- und m-ständigen, nicht aber für die p-ständigen Methylgruppen bestätigen: Viel langsamer als Azoxybenzol (I) entsteht wohl 2,2′-Azoxytoluol (II), nicht aber 4,4′-Azoxytoluol (IV), dessen Bildungsgeschwindigkeit von der des Azoxybenzols (I) und der des 3,3′-Azoxytoluols (III) nur wenig verschieden ist:



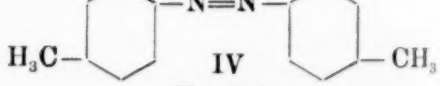
I
$K = 1{,}55$



II
$K = 0{,}34$



III
$K = 1{,}48$



IV
$K = 1{,}50$

Die Abweichungen unserer Ergebnisse von denen Bambergers und Risings[4]) haben ihren Grund darin, daß die von uns zur Bestimmung der β-Arylhydroxylamine benutzte maßanalytische Methode[5]) erheblich genauer ist als die von Bamberger und Rising[4]) verwandte.

In Übereinstimmung mit Bamberger und Rising[4]) fanden wir aber die Bildungsgeschwindigkeit von 2,4,2′,4′-Tetramethyl-azoxybenzol (V), die durch je eine Methylgruppe in o- und p-Stellung zur Nitroso- und Hydroxylaminogruppe beeinflußt wird, nicht nur viel kleiner als die des Azoxybenzols (I), sondern auch geringer als die des 2,2′-Azoxytoluols (II). Dieser letzte Befund erschien uns auffallend, weil 4,4′-Dimethyl-3,3′-dinitro-azoxybenzol (VII) erheblich schneller entsteht als 3,3′-Dinitro-azoxybenzol (VI). In diesem Falle beschleunigt also die p-ständige Methylgruppe die Azoxykondensation, und man durfte deshalb erwarten, daß auch 2,4,2′,4′-Tetramethyl-azoxybenzol (V) schneller gebildet werden würde als 2,2′-Azoxytoluol (II), was aber nach unseren Versuchen, wie schon gesagt wurde, nicht der Fall ist.

[5]) Dies. Journ. [2] **131**, 114 ff. (1931).

Auf Grund ihrer Versuche kamen Bamberger und Rising[4]) ferner zu dem Schlusse, daß die verzögernde Wirkung einer zur Nitroso- und Hydroxylaminogruppe p-ständigen Methylgruppe durch eine gleichzeitig in m-Stellung befindliche Methylgruppe teilweise aufgehoben wird, und sie hielten es auch für möglich, „daß auch die antireaktive Wirkung der orthoständigen Methyle durch metaständige eine gewisse Abschwächung erfährt." Nach den Beobachtungen von Bamberger und Rising[4]) soll also 3,4,3′,4′-Tetramethyl-azoxybenzol (VIII) schneller gebildet werden als 4,4′-Azoxytoluol (IV), und 2,3.2′3′-Tetramethyl- (IX) und 2,5,2′,5′-Tetramethyl-azoxybenzol (X) schneller als 2,2′-Azoxytoluol (II) oder als 2,4,2′,4′-Tetramethyl-azoxybenzol (V)[6]).

Wir fanden die Bildungsgeschwindigkeit von 2,5,2′,5′-Tetramethyl-azoxybenzol (X, $K = 0{,}29$; vgl. Tab. 1a u. b) nur wenig größer als die des früher[7]) von uns untersuchten 2,4,2′,4′-Tetramethyl-azoxybenzols (V, $K = 0{,}26$), überraschenderweise aber auch geringer als die des 2,2′-Azoxytoluols (II, $K = 0{,}34$)[8]). Der von Bamberger und Rising[4]) vermutete Einfluß von zur Nitroso- und Hydroxylaminogruppe m-ständigen Methylgruppen auf die Bildungsgeschwindigkeiten von mehrfach methylierten Azoxyverbindungen war mithin keineswegs eindeutig festzustellen.

In unserer letzten Arbeit konnten wir zeigen, daß Nitrogruppen in m-Stellung zur Nitroso- und Hydroxylaminogruppe die Azoxykondensation ganz erheblich beschleunigen: 3,3′-Dinitroazoxybenzol (VI)[9]) wird etwa 11-mal schneller gebildet als Azoxybenzol (I)[10]), 4,4′-Dimethyl-3,3′-dinitroazoxybenzol (VII)[11]) etwa 15-mal schneller als 4,4′-Azoxytoluol[12]) (IV) und 2,2′-Dimethyl-3,3′-dinitroazoxybenzol[13]) (XI), dessen K-Werte allerdings mit zunehmender Versuchsdauer eine starke Abnahme erfahren,

---

[6]) Noch langsamer soll die Bildung von 2,6,2′,6′-Tetramethyl-azoxybenzol vor sich gehen. Nitroso- und Hydroxylaminomesitylen konnten überhaupt nicht zur entsprechenden Azoxyverbindung vereinigt werden. Bamberger u. Rising, Ann. Chem. **316**, 266 (1901).

[7]) Dies. Journ. [2] **131**, 122 (1931).

[8]) Ebenda, S. 121. [9]) Ebenda, S. 123. [10]) Ebenda, S. 119.

[11]) Ebenda, S. 123. [12]) Ebenda, S. 122.

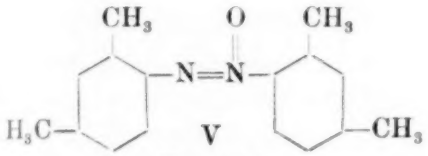
[13]) Ebenda, S. 124; hier 6,6′-Dinitro-2,2′-azoxytoluol genannt.

zwar langsamer als sein Isomeres (VII), aber etwa 30-mal schneller als 2,2′-Azoxytoluol[14]) (II). Die Bildungsgeschwindigkeit von 3,3′-Dinitro-azoxyverbindungen wird also durch Methylgruppen in o-Stellung zur Nitroso- und Hydroxylaminogruppe ebenfalls vermindert, durch Methylgruppen in p-Stellung dagegen vergrößert. Zur weiteren Prüfung des Einflusses von Methylgruppen auf die Bildungsgeschwindigkeit von Nitroazoxyverbindungen haben wir die Bildungsgeschwindigkeit von 4,6,4′,6′-Tetramethyl-3,3′-dinitroazoxybenzol (XII, Tab. 2a u. b) sowie von 2,5,2′,5′-Tetramethyl-3,3′-dinitroazoxybenzol (XIII, Tab. 3a u. b) gemessen. Bei beiden Verbindungen lagen die erhaltenen K-Werte zu Beginn der Messungen etwas zu hoch, zeigten aber dann leidliche Übereinstimmung. Sie lassen einerseits die beschleunigende Wirkung der m-ständigen Nitrogruppen, andererseits aber auch den verzögernden Einfluß der o-ständigen Methylgruppen auf die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxyverbindungen deutlich erkennen. Die Konstante für 4,6,4′,6′-Tetramethyl-3,3′-dinitroazoxybenzol (XII, Tab. 2a u. b) beträgt $K = 15—16$; sie ist mithin 60—65-mal größer als die für 4,6,4′,6′-Tetramethyl-azoxybenzol[15]) (V, $K = 0{,}26$), aber, infolge der o-ständigen Methylgruppen, erheblich kleiner als die für das 4,4′-Dimethyl-3,3′-dinitroazoxybenzol (VII, $K = 22{,}3$)[16]). Die Konstante für das 2,5,2′,5′-Tetramethyl-3,3′-dinitro-azoxybenzol (XIII, Tab. 3a u. b) beträgt 12—14, sie ist trotz der m-ständigen Methylgruppen deutlich kleiner als die der isomeren Verbindung, aber etwa 40—45-mal größer als die Konstante von 2,5,2′,5′-Tetramethyl-azoxybenzol (X, $K = 0{,}29$, Tab. 1a u. b).

Wenn auch die bei unserer früheren Untersuchung[2]) für das 2,2′-Dimethyl-3,3′-dinitro-azoxybenzol[17]) (XI) erhaltenen K-Werte aus den oben genannten Gründen für einen absolut einwandfreien quantitativen Vergleich nicht ausreichen, so gestatten sie aber doch den Schluß, daß die Bildungsgeschwindigkeit von 2,2′-Dimethyl-3,3′-dinitroazoxybenzol (XI, $K = 14—10$, bzw. 8,3)[17]) geringer ist als die von 4,6,4′,6′-Tetramethyl-3,3′-dinitroazoxybenzol (XII, Tab. 2a u. b, $K = 15—16$), aber nicht

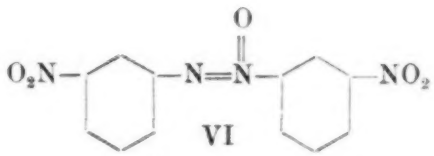
[14]) Dies. Journ. [2] **131**, 121 (1931).
[15]) Ebenda, S. 122; hier 2,2′,4,4′-Tetramethylazoxybenzol genannt.
[16]) Ebenda, S. 123.
[17]) Ebenda, S. 124; hier 6,6′-Dinitro-2,2′-azoxytoluol genannt.

so sehr verschieden von der des 2,5,2′,5′-Tetramethyl-3,3′-dinitroazoxybenzols (XIII, $K = 12—14$, Tab. 3a u. b). Auch in diesem Falle vermögen mithin m-ständige Methylgruppen die die Azoxybildung verzögernde Wirkung o-ständiger Methylgruppen nicht oder aber nur in ganz untergeordnetem Maße auszugleichen. Eher könnte man auf Grund unserer Messungen eine solche, letzten Endes doch beschleunigende, Wirkung auf die Azoxybildung im 4,6,4′6′-Tetramethyl-3,3′-dinitroazoxybenzol (XII) den p-ständigen Methylgruppen zuschreiben.



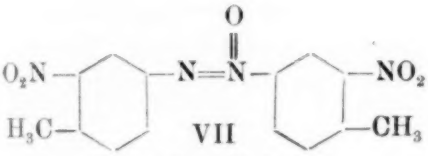
V

$K = 0{,}26$



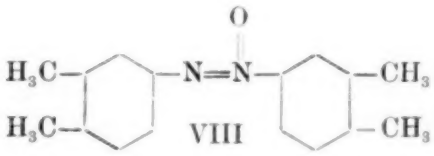
VI

$K = 17—17{,}4$

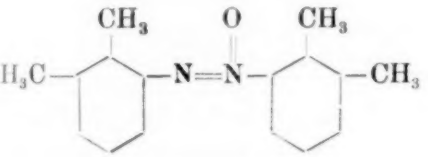


VII

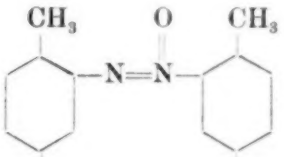
$K = 22{,}3$



VIII

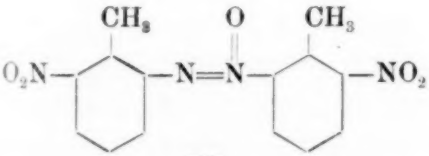


IX



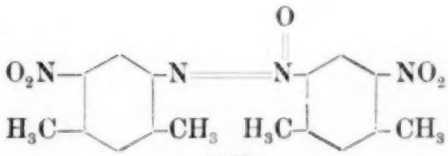
X

$K = 0{,}29$



XI

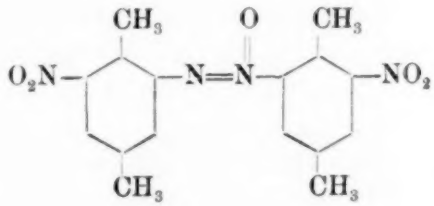
$K = 10{,}8—12{,}00$



XII

$K = 15—16$

XIII



$K = 12—14$

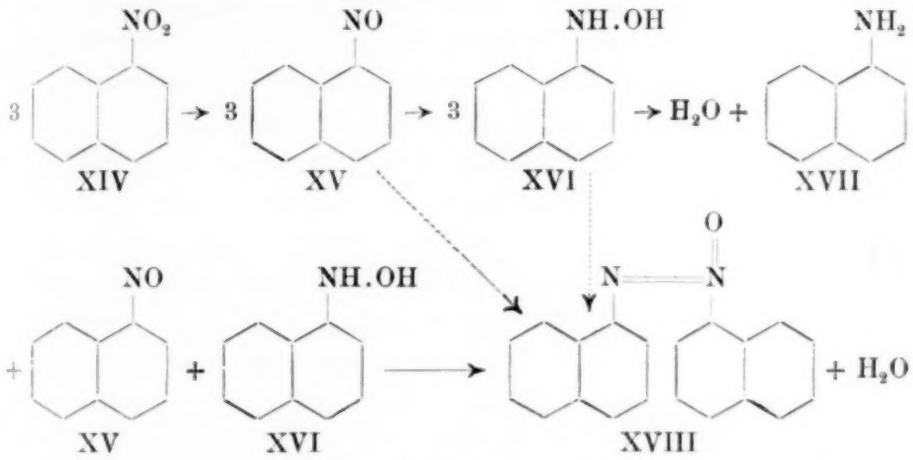
B. 1,1′-Azoxy-naphthalin (XVIII) kann auffallenderweise durch Reduktion von 1-Nitro-naphthalin (XIV) nach einer der für die Herstellung anderer Azoxyverbindungen bewährten Methoden nicht dargestellt werden. Zwar glaubte Jaworsky[18]) das 1,1′-Azoxy-naphthalin (XVIII) bei der Reduktion von 1-Nitro-naphthalin mit Natriumamalgam erhalten zu haben, aber Leonhard Wacker[19]) konnte zeigen, daß die von Jaworsky[18]) als 1,1′-Azoxy-naphthalin (XVIII) angesprochene, schwach saure Verbindung, welche von Wacker[19]) auch bei der Reduktion von 1-Nitro-naphthalin (XIV) mit Zinkstaub und Kalilauge erhalten wurde, bestimmt kein 1,1′-Azoxy-naphthalin (XVIII) war. Desgleichen führte auch die von L. Wacker[19]) ausgeführte Reduktion von 1-Nitro-naphthalin (XIV) mit Traubenzucker und Natronlauge, mit Zinn-2-oxyd-Natrium oder mit Phenylhydrazin und Natronlauge in alkoholischer Lösung nicht zu dem gesuchten 1,1′-Azoxy-naphthalin (XVIII), sondern zu einer schwach basischen Verbindung, deren chemische Konstitution ebensowenig bekannt ist wie die der von W. Jaworsky[18]) erhaltenen schwach sauren Verbindung.

Wohl aber konnte Leonhard Wacker[19]) das 1,1′-Azoxy-naphthalin (XVIII) schließlich sowohl durch Reduktion von 1-Nitro-naphthalin (XIV) mit Zinkstaub und Salmiak, und zwar neben β-1-Hydroxylamino-naphthalin (XVI), also nach einer der für die Gewinnung von β-Arylhydroxylaminen üblichen Methoden, als auch durch Schmelzen von β-1-Naphthylhydroxylamin (XVI) auf dem Wasserbade gewinnen. Folgende Formeln geben die Bildungsweise des 1,1′-Azoxynaphthalins wieder. (Vgl. Formel XIV bis XVIII nächste Seite.)

Es ist aber auch möglich, daß bei der Reduktion von 1-Nitro-naphthalin (XIV) mit Zinkstaub und Salmiak das 1,1′-Azoxy-naphthalin (XVIII) ganz oder zum Teil unmittelbar durch Kondensation von primär entstandenem 1-Nitroso-naphthalin (XV) und β-1-Naphthylhydroxylamin (XVI) gebildet wird, also im Sinne des punktierten Pfeiles. Nach den Angaben von O. Dieffenbach[20]) soll 1,1′-Azoxy-naphthalin (XVIII) bei der Einwirkung

[18]) Dies. Journ. [1] **94**, 283—286 (1865).
[19]) Ann. Chem. **317**, 375—385 (1901); **321**, 61—70 (1902).
[20]) D.R.P. 197714, Chem. Zentralbl. **1908**, I, 1749.

von Hydrazobenzol auf 1-Nitro-naphthalin (XIV) und nach Mitteilung von **Angeli und Marchetti**[21]) beim Erhitzen des aus 1-Nitro-naphthalin (XIV), 1-Naphthylamin (XVII) und Natrium erhaltenen Produktes mit Wasser entstehen[22]). Wir haben das 1,1′-Azoxy-naphthalin (XVIII) durch Kondensation von 1-Nitroso- (XV) mit β-1-Hydroxylamino-naphthalin (XVI) erhalten und die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Leidlich konstante Werte [$K = 2{,}1—2{,}3$] erhielten wir nur in einer Lösung von 70-prozent. Alkohol ohne oder mit Zusatz von Natriumacetat, aber in beiden Fällen bei völliger Abwesenheit von Eisessig (vgl. Tab. 4a u. b). Die Bildung von 1,1′-Azoxy-naphthalin (XVIII) vollzieht sich mithin in 70-prozent. Alkohol etwas langsamer als die von Azoxybenzol[23]) (I, $K = 2{,}6$) in 70-prozent. Alkohol bei Gegenwart von einer Spur Eisessig.



Bei Gegenwart einer Spur Eisessig, wie sie bei den früheren Messungen[2]) durchweg angewandt wurde, ließ die Konstanz der K-Werte für die Bildung von 1,1′-Azoxy-naphthalin (XVIII) schon zu wünschen übrig (Tab. 4c u. d), und dies war noch mehr der Fall bei Gegenwart von 0,0025 Mol. KOH/Liter (Tab. 4e). Unter dem Einfluß von 0,005 Mol. HCl/Liter (Tab. 4f) fiel die Konstante im Verlaufe des Versuches von 3,52 auf 0,91. Man

[21]) R. A. L. [5] **15**, I, 481; s. Beilstein, XVI, 633 (1933).

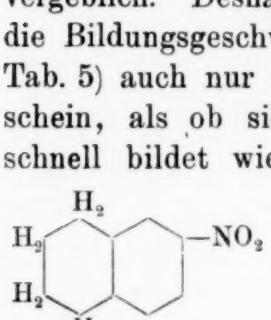
[22]) Vgl. auch: **Baudisch**, Chem. Ztg. **35**, 1141 (1911); **Baudisch u. Fürst**, Ber. **45**, 3426 (1912).

[23]) Dies. Journ. [2] **131**, 121 (1931).

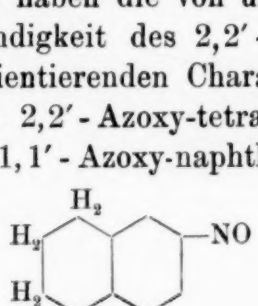
geht wohl in der Annahme nicht fehl, daß die Inkonstanz der K-Werte auf Reaktionen zurückzuführen ist, die neben der normalen Bildung von 1,1′-Azoxy-naphthalin (XVIII) herlaufen und vielleicht auch zu den von W. Jaworsky[18]) und von L. Wacker[19]) dargestellten Verbindungen führen. Zunächst fehlt aber für diese Annahme noch der experimentelle Beweis.

Da unsere Versuche gezeigt haben, daß 1,1′-Azoxy-naphthalin (XVIII) in ganz normaler Weise aus der entsprechenden Nitroso- und Hydroxylaminoverbindung gebildet werden kann, so ist das anomale Verhalten von 1-Nitro-naphthalin (XIV) alkalischen Reduktionsmitteln gegenüber noch auffallender als früher und bedarf noch der Aufklärung. Vielleicht entstehen die von W. Jaworsky[18]) und von L. Wacker[19]) erhaltenen Reduktionsprodukte des 1-Nitro-naphthalins (XIV) aus einem Reduktionsvorprodukt des 1-Nitroso-naphthalins (XV), doch soll hier nicht näher auf diese Möglichkeiten eingegangen werden, sondern es sollen noch weitere Versuche abgewartet werden.

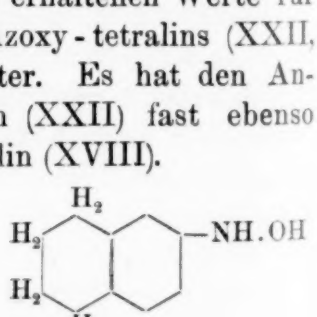
Im Anschluß an die Untersuchung des 1,1′-Azoxy-naphthalins (XVIII) haben wir auch das 5,6,7,8,5′,6′,7′,8′-Octohydro-2,2′-azoxy-naphthalin (XXII) dargestellt und versucht dessen Bildungsgeschwindigkeit zu messen. Diese Azoxyverbindung hat nicht nur Interesse wegen ihrer Beziehungen zu dem 1,1′-Azoxy-naphthalin (XVIII) sondern auch wegen ihrer strukturellen Ähnlichkeit mit dem 3,4,3′,4′-Tetramethylazoxybenzol (VIII). Die Herstellung von β-2-Hydroxylamino-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalin (XXI) gelang ohne besondere Schwierigkeiten durch Reduktion von 2-Nitro-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin (XIX), doch waren alle Versuche zur Herstellung von reinem 2-Nitroso-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalin (XX) bisher vergeblich. Deshalb haben die von uns erhaltenen Werte für die Bildungsgeschwindigkeit des 2,2′-Azoxy-tetralins (XXII, Tab. 5) auch nur orientierenden Charakter. Es hat den Anschein, als ob sich 2,2′-Azoxy-tetralin (XXII) fast ebenso schnell bildet wie 1,1′-Azoxy-naphthalin (XVIII).



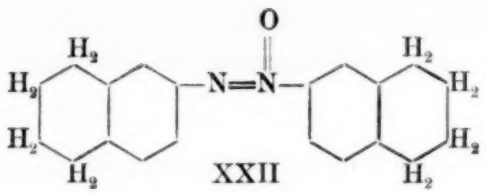
XIX



XX



XXI



XXII

C. Bildungsgeschwindigkeit von Azoxybenzol in Gegenwart von Hydroxylionen. Erfahrungen, welche bei anderen Arbeiten gesammelt wurden, zeigten uns, daß die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxyverbindungen, und zwar auch die von Azoxybenzol (I) selbst, von Hydroxylionen auch in sehr geringer Konzentration viel stärker beschleunigt werden, als dies nach unseren ersten Messungen[24]) der Fall zu sein schien. Aus diesem Grunde haben wir den Einfluß der Hydroxylionen auf die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxybenzol (I) einer erneuten Prüfung unterzogen. Tatsächlich erhielten wir, wie die Tab. 6a bis 6c zeigen, diesmal erheblich höhere *K*-Werte als bei den früheren Bestimmungen, bei denen ein Versuchsfehler unterlaufen war.

Die bei Gegenwart von Hydroxylionen sich ungemein rasch vollziehende Bildung von Azoxybenzol (I) macht eine genaue Messung der *K*-Werte nach der von uns benutzten Methode nahezu unmöglich, und deshalb weisen auch die erhaltenen *K*-Werte recht erhebliche Schwankungen auf. Immerhin lassen die gewonnenen Ergebnisse erkennen, daß Azoxybenzol unter den angewandten Bedingungen bei Gegenwart

von 0,0005 Mol. KOH/Liter 30—50-mal schneller,
„ 0,0025 „ „ etwa 200-mal schneller und
„ 0,005 „ „ „ 300- „ „

entsteht als bei Gegenwart einer Spur Eisessig. Unter sonst gleichen Bedingungen sind von dem angewandten β-Phenylhydroxylamin in Gegenwart einer Spur Eisessig nach 10 Minuten etwa 15%, bei Gegenwart von 0,0005 Mol. KOH/Liter nach 7 Minuten bereits etwa 90%, bei Gegenwart von 0,0025 Mol. KOH/Liter schon nach 0,5 Minuten etwa 72% und nach 1 Minute etwa 90%, und bei Gegenwart von 0,005 Mol. KOH/Liter nach 0,5 Minuten sogar etwa 82% und nach 1 Minute etwa 90% umgesetzt worden. Ob das verbrauchte β-Phenyl-hydroxylamin

[24]) Dies. Journ. [2] **131**, 120 (1931).

sich ausschließlich mit Nitrosobenzol zu Azoxybenzol vereinigt hat, oder ob es zum Teil nach der Gleichung

$$3C_6H_5.NH.OH \longrightarrow C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.\overset{\overset{O}{\|}}{N}{=}N.C_6H_5 + 2H_2O$$

Azoxybenzol gebildet hat, bedarf noch der näheren Untersuchung.

In voller Übereinstimmung mit den allgemeinen präparativen Erfahrungen zeigen unsere Messungen eindeutig, daß Hydroxylionen schon in sehr großer Verdünnung die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxybenzol (I) in außerordentlich starkem Maße beschleunigen, und zwar viel stärker als Wasserstoffionen. Nur der Umstand, daß Nitrosobenzol mit unmeßbarer Geschwindigkeit zu β-Phenylhydroxylamin reduziert wird[25]), vermag die Tatsache zu erklären, daß Nitrobenzol sowohl bei der Reduktion mit Zinkstaub und Chlorcalcium, wobei die Reduktionsflüssigkeit deutlich alkalisch gegen Phenolphthalein wird und einen p_H-Wert von 10,5—11,7 annimmt, als auch bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak, wobei die Reduktionsflüssigkeit einen p_H-Wert von 7,9—8,4 zeigen kann[26]), überhaupt β-Phenylhydroxylamin liefert.

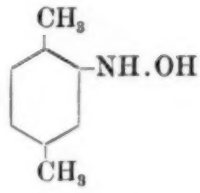
Andererseits machen unsere Messungen aber auch verständlich, weshalb die Chlorcalcium- und die Chlorammoniummethode für die Herstellung von β-Nitro-arylhydroxylaminen ungeeignet sind und in beträchtlichem Umfange zu den entsprechenden Nitro-azoxyverbindungen führen. Letztere entstehen schon in „neutraler" Lösung wesentlich schneller als die einfachen Azoxyverbindungen, und man kann erwarten, daß die Bildungsgeschwindigkeit von Nitro-azoxyverbindungen unter dem Einfluß von Hydroxylionen noch größer sein wird als die der einfachen Azoxyverbindungen unter denselben Bedingungen. Aus diesem Grunde muß bei der Herstellung von β-Nitro-arylhydroxylaminen die Möglichkeit zur Ausbildung einer schädlichen Hydroxylionenkonzentration in der Reduktionsflüssigkeit von vornherein durch Zusatz einer schwachen Säure, z. B. Essigsäure, ausgeschlossen werden.

[25]) Vgl. die dies. Journ. [2] **131**, 104 (1931), Anm. 30 zitierten Arbeiten von H. Goldschmidt u. Mitarbeitern.

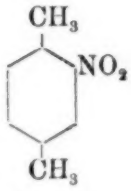
[26]) Dies. Journ. [2] **133**, 355—364 (1932).

Versuchsteil

I. Herstellung der bei den Messungen benutzten Nitroso- und β-Hydroxylaminoverbindungen

1. 1,4-Dimethyl-2-hydroxylamino-benzol, 

Diese schon von Bamberger und Rising[27]) beschriebene Verbindung wurde nach der Vorschrift von Brand und Modersohn[28]) aus dem 1,4-Dimethyl-2-nitro-benzol dargestellt und zeigte den angegebenen Schmp. 91,5°. Die Ausbeute betrug 80—85%.

Das 1,4-Dimethyl-2-nitro-benzol 

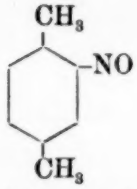
bereiteten wir nach den Angaben von P. Jannasch[29]) folgendermaßen: Unter gutem Rühren wurden zu 50 g ganz reinem 1,4-Xylol, das während der ersten 10—15 Minuten mit Wasser von 15 bis 18° (um das Gefrieren von 1,4-Xylol zu verhindern), dann aber mit Eiswasser gut gekühlt wurde, 125 g rauchende Salpetersäure (d = 1,50—1,52) im Verlaufe von 6—7 Stunden zugetropft. Aus der dunkelroten, wiederholt gut mit Wasser durchgeschüttelten Reaktionsflüssigkeit wurde das gebildete 1,4-Dimethyl-2-nitro-benzol mit Wasserdampf abgetrieben. Damit nicht auch das nebenher entstandene Dinitro-xylol überdestillierte, wurde die Destillation möglichst langsam vorgenommen. Das übergegangene 1,4-Dimethyl-2-nitro-benzol wurde in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und vom Äther befreit. Das zurückgebliebene 1,4-Dimethyl-2-nitrobenzol zeigte den Sdp. 239,5—241°. Die Ausbeute betrug 62%.

---

[27]) Ann. Chem. **316**, 289 (1901).

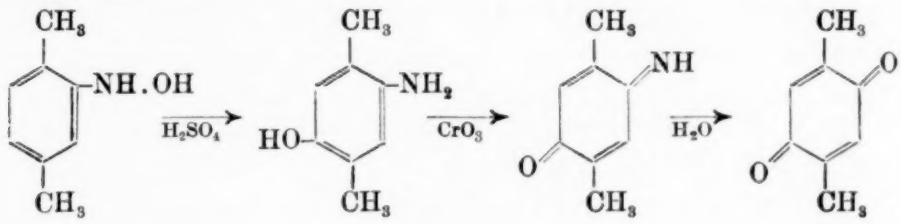
[28]) Dies. Journ. [2] **120**, 171 (1928).

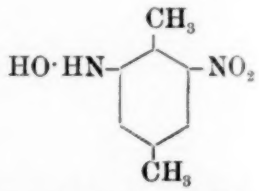
[29]) Ann. Chem. **176**, 56 (1875).

2. 1,4-Dimethyl-2-nitroso-benzol, 

Nitroso-p-Xylol wurde aus dem eben beschriebenen 2-Hydroxylamino-xylol-1,4 gemäß den Angaben von Bamberger und Rising[27]) mit Eisenchlorid dargestellt. Flache, seideglänzende Nadeln aus Alkohol vom angegebenen Schmp. 101,5°.

Bei der Oxydation von 2-Hydroxylamino-xylol-1,4 mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhielten wir ein Gemenge von 2-Nitroso-xylol-1,4 und 1,4-Xylochinon vom Schmp. 123°[30]). Aus diesem Gemisch konnte zwar durch Sublimation das 1,4-Xylochinon in reinem Zustande gewonnen werden, nicht aber das 2-Nitroso-xylol-1,4, da es sich bei der Sublimation zersetzte. Die Bildung des 1,4-Xylochinons vollzieht sich im Sinne folgender Formeln:



3. 1,4-Dimethyl-2-nitro-6-hydroxylamino-benzol, 

wurde nach Brand und Modersohn[28]) aus dem 1,4-Dimethyl-2,6-dinitro-benzol erhalten. Gelbe Nadeln aus Benzol vom Schmp. 87°. Es zeigt ähnliche Löslichkeit wie die früher beschriebenen Nitro-aryl-hydroxylamine.

0,1416 g Subst.: 0,2742 g CO_2, 0,0712 g H_2O.

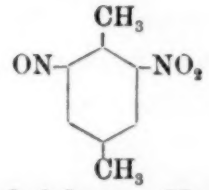
$C_8H_{10}O_3N_2$	Ber. C 52,7	H 5,5
	Gef. „ 52,8	„ 5,6

Das für unsere Versuche nötige 1,4-Dimethyl-2,6-dinitro-benzol stellten wir mit gutem Erfolge nach A. Sonn[31]) aus

[30]) E. Noelting, O. N. Witt u. S. Forel, Ber. 18, 2667 (1885).
[31]) Ber. 49, 621 (1916).

2-Amino-1,4-dimethyl-benzol her; es zeigte den angegebenen Schmp. 124°.

4. 1,4-Dimethyl-2-nitro-6-nitroso-benzol



wurde in üblicher Weise aus der eben beschriebenen Hydroxylaminoverbindung durch Oxydation mit Eisenchlorid erhalten; es schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 134—135° zu einer grünen Flüssigkeit zusammen.

0,151 g Subst.: 0,2951 g CO_2, 0,065 g H_2O.

$C_8H_8O_3N_2$	Ber. C 53,3	H 4,5
	Gef. „ 53,3	„ 4,8

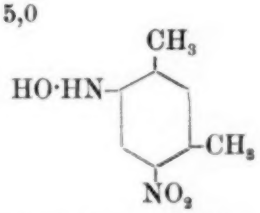
5. 2,5,2′,5′-Tetramethyl-3,3′-dinitro-azoxybenzol (Formel XIII)

wurde bei der Bestimmung seiner Bildungsgeschwindigkeit aus der entsprechenden Nitroso- und Hydroxylaminoverbindung erhalten. Es zeigte ähnliche Löslichkeit wie die bisher beschriebenen Dinitroazoxyverbindungen[34]), bildet fast farblose, seideglänzende Nadeln und schmilzt bei 191—192°.

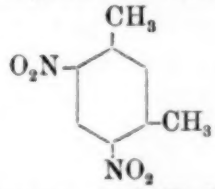
0,1135 g Subst.: 0,2318 g CO_2, 0,051 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_5N_4$	Ber. C 55,7	H 4,7
	Gef. „ 55,7	„ 5,0

6. 1,3-Dimethyl-4-nitro-6-hydroxylamino-benzol,



Das zur Herstellung des Nitroxylylhydroxylamins erforderliche 1,3-Dimethyl-4,6-dinitrobenzol,



bereiteten wir nach den Angaben von G. Errera und R. Maltese[32]) folgendermaßen: 10 g 1,3-Xylol wurden innerhalb 1 bis

[32]) Gazz. chim. ital. **33**, II, 277—290 (1903); Chem. Zentralbl. 1904, I, 264.

$1^1/_2$ Stunde unter gutem Rühren in 30 ccm rauchende Salpetersäure (d = 1,50—1,52), die gut durch Eiswasser gekühlt wurde, eingetropft. Nachdem die Mischung 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, wurde sie in Eiswasser gegossen, wobei sich das Dinitroxylol als feste Masse abschied. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das reine 1,3-Dimethyl-4,6-dinitro-benzol in nadelförmigen Krystallen mit dem von G. Errera und R. Maltese[32]) angegebenen Schmp. 93° erhalten.

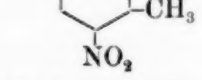
1,3-Dimethyl-4,6-dinitro-benzol wurde nach der von K. Brand und A. Modersohn[28]) für die Darstellung von 3-Nitro-β-phenylhydroxylamin angegebenen Vorschrift reduziert. Die erhaltene Reduktionsflüssigkeit schied beim Abkühlen eine in Alkohol schwer lösliche Verbindung, wohl Dinitroazoxyxylol, ab, welches abfiltriert wurde. Das alkoholische Filtrat wurde unter kräftigem Reiben mit einem Glasstabe langsam mit kleinen Eisstückchen so lange versetzt, bis keine weitere Trübung in der Flüssigkeit auftrat. Das Nitro-β-m-xylylhydroxylamin wurde nach einiger Zeit abgesaugt, auf der Nutsche mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und schließlich vorsichtig aus Benzol umkrystallisiert. Hierbei ist längeres Kochen, namentlich bei Gegenwart von Tierkohle, unbedingt zu vermeiden, da andernfalls das Nitro-β-m-xylylhydroxylamin u. a. in Dinitro-azoxyxylol umgewandelt wird (vgl. unter Nr. 8). 1,3-Dimethyl-4-nitro-6-hydroxylamino-benzol krystallisiert in gelben Nadeln vom Schmp. 126,5—127,5°.

0,192 g Subst.: 0,370 g CO_2, 0,0978 g H_2O.

$C_8H_{10}O_3N_2$	Ber. C 52,7	H 5,5
	Gef. „ 52,6	„ 5,7

Die Verbindung zeigt ähnliche Löslichkeit wie 3-Nitro-β-phenylhydroxylamin und die Nitro-β-tolylhydroxylamine[28]). Ausbeute 60—65%.

7. 1,3-Dimethyl-4-nitro-6-nitroso-benzol,



Nitro-β-m-xylylhydroxylamin wurde in üblicher Weise mit Eisenchlorid zur Nitrosoverbindung oxydiert und diese mit

Wasserdampf übergetrieben. Das Produkt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 108° und zeigte das den Nitrosoverbindungen eigentümliche Verhalten.

4,981 mg Subst.: 9,815 mg CO_2, 2,016 mg H_2O.

$C_8H_8O_3N_2$ Ber. C 53,3 H 4,5 Gef. C 53,7 H 4,5

8. 2,4,2′,4′ (oder 4,6,4′,6′)-Tetramethyl-5,5′ (oder 3,3′)-dinitro-azoxybenzol (Formel XII)

Die Azoxyverbindung wurde bei Messung ihrer Bildungsgeschwindigkeit sofort in reinem Zustande erhalten und bildet feine, seideglänzende, farblose Nädelchen, die bei 201—202° schmelzen, während B. Flürscheim und Th. Simon[33]) den Schmelzpunkt der Azoxyverbindung zu 185—190° (u. Zers.) angeben.

0,0234 g Subst.: 3,342 ccm N_2 (15,5°, 755 mm).

$C_{16}H_{16}O_5N_4$ Ber. N 16,3 Gef. N 16,8

Das Dinitroazoxy-m-xylol entsteht auch beim Kochen einer Lösung von 1,3-Dimethyl-4-nitro-6-hydroxylamino-benzol in Alkohol oder in Benzol mit Tierkohle (vgl. oben unter Nr. 6). Die Verbindung zeigt ähnliche Löslichkeit wie die früher beschriebenen Dinitroazoxyverbindungen[34]).

9. 1-β-Naphthylhydroxylamin (XVI) und 1-Nitroso-naphthalin (XV)

wurden nach der Vorschrift von R. Willstätter und H. Kubli[35]) dargestellt; ersteres zeigte den angegebenen Schmp. 79°, letzteres den angegebenen Schmp. 98°. Das bei der Kondensation beider erhaltene 1,1′-Azoxy-naphthalin (XVIII) schmolz bei 126—127°[19]).

10. 5,6,7,8-Tetrahydro-2-hydroxylamino-naphthalin (Formel XXI)

Die Gewinnung dieser Verbindung gelingt sowohl nach der Methode von Bamberger[36]) als auch nach den Angaben

[33]) Journ. chem. Soc., London **93**, 1480 (1908); Chem. Zentralbl. 1908, II, 939.

[34]) Vgl. z. B. K. Brand u. H. Zöller, Ber. **40**, 3328—3329 (1907).

[35]) Ber. **41**, 1937 u. 1938 (1908).

[36]) Bamberger u. Rising, Ann. Chem. **316**, 278 (1901).

von K. Brand und A. Modersohn[28]) durch Reduktion von 2-Nitro-Tetralin[37]). Bei Anwendung der zuletzt genannten Methode wurde nach Beendigung der Reduktion vom Zinkoxydschlamm abfiltriert, dieser hinreichend mit Äther ausgewaschen, und das ganze alkoholische Filtrat in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser über Natriumsulfat getrocknet, vom Natriumsulfat getrennt und durch Destillation fast vollständig vom Äther befreit. Der Rückstand wurde in wenig Benzol aufgenommen und mit eiskaltem Petroläther versetzt, worauf sich das 2-Hydroxylamino-tetralin vom Schmp. 66—67° abschied. Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in Petroläther.

0,1976 g Subst.: 0,5348 g CO_2, 0,1433 g H_2O.

$C_{10}H_{13}ON$ Ber. C 73,6 H 8 Gef. C 73,8 H 8,1

Die Verbindung zersetzt sich im Sonnenlicht sehr schnell und ist deshalb vor diesem geschützt aufzubewahren.

11. 2-Nitroso-tetralin (Formel XX)

Alle Versuche, das 2-Nitroso-tetralin aus dem 2-Hydroxylamino-tetralin mit Hilfe von Eisenchlorid oder von Kaliumdichromat und Schwefelsäure in fester Form darzustellen, verliefen ohne Ergebnis. Wurde die ätherische Lösung von 2-Hydroxylamino-tetralin mit Silberoxyd[35]) geschüttelt, so wurde wohl die gesuchte Nitrosoverbindung gebildet, doch konnte sie nur als unbeständiges grünes Öl, das sich bei der Destillation zersetzte, erhalten werden. Eine Reindarstellung gelang bisher nicht.

12. 5,6,7,8,5′,6′,7′,8′-Octohydro-2,2′-azoxynaphthalin (Formel XXII)

Die Verbindung wurde sowohl bei der Herstellung von 2-Hydroxylamino-tetralin (vgl. Nr. 10) als auch aus 2-Nitroso-tetralin und 2-Hydroxylamino-tetralin erhalten. Die Azoxyverbindung krystallisiert aus Alkohol in langen breiten Tafeln oder in Täfelchen von gelber Farbe, die bei 100—101° schmelzen.

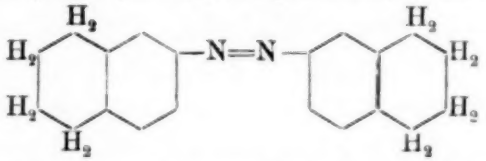
[37]) Der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst a. M. danken wir auch an dieser Stelle bestens für die Überlassung von 2-Nitro-tetralin.

0,1168 g Subst.: 0,3367 g CO_2, 0,0759 g H_2O. — 0,011 g Subst. + 0,102 g Campher: = 14°.

$C_{20}H_{22}ON_2$	Ber.	C 78,4	H 7,2	Mol.-Gew.	306,3
	Gef.	„ 78,6	„ 7,3	„	308

2,2′-Azoxytetralin löst sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr gut in Benzol und in Chloroform, gut in siedendem Alkohol, Aceton und auch in Petroläther.

13. 5,6,7,8,5′,6′,7′,8′-Octohydro-2,2′-azo-naphthalin,



Die gelbe Lösung von 2 g 2,2′-Azoxytetralin in der nötigen Menge Alkohol wurde nach Zugabe einer Lösung von 4 g Chlorcalzium in wenig Wasser und 5—6 g Zinkstaub auf dem Wasserbade am Rückflußkühler so lange gekocht, bis sie vollkommen farblos geworden war. Hierauf wurde die Lösung von Zink–Zinkoxydschlamm abfiltriert und das Filtrat nach Zusatz von Natronlauge zur Oxydation des Hydrazotetralins zu Azotetralin vorsichtig mit Perhydrol versetzt.

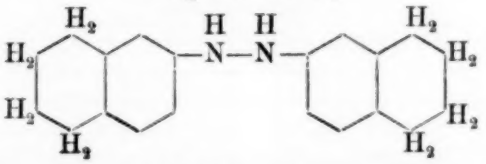
Der unter dem Einfluß von Natronlauge in der Oxydationsflüssigkeit entstandene Niederschlag wurde mit verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht und das ungelöst gebliebene 2,2′-Azotetralin abgesaugt. Orangerote Blättchen aus heißem Alkohol vom Schmp. 127—128°.

0,1389 g Subst.: 0,4194 g CO_2, 0,098 g H_2O.

$C_{20}H_{22}N_2$	Ber.	C 82,7	H 7,6	Gef. C 82,4	H 7,9

2,2′-Azotetralin ist sehr gut löslich in kaltem Benzol Chloroform, Aceton und Ligroin, gut löslich in siedendem und schwer löslich in kaltem Alkohol.

14. 5,6,7,8,5′,6′,7′,8′-Octohydro-2,2′-hydrazo-naphthalin,



Die in der unter 13. beschriebenen Weise aus 2,2′-Azoxytetralin erhaltene, vom Zink–Zinkoxydschlamm abgetrennte,

farblose, noch heiße Lösung schied beim Abkühlen fast reines 2,2′-Hydrazotetralin aus, das nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol nur ganz schwach gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 121—122° bildete.

0,2098 g Subst.: 0,631 g CO_2, 0,1615 g H_2O.

$C_{20}H_{24}N_2$ Ber. C 82,1 H 8,3 Gef. C 82, H 8,6

2,2′-Hydrazotetralin löst sich sehr gut in kaltem Benzol, Chloroform und Aceton, gut in siedendem Alkohol und Ligroin.

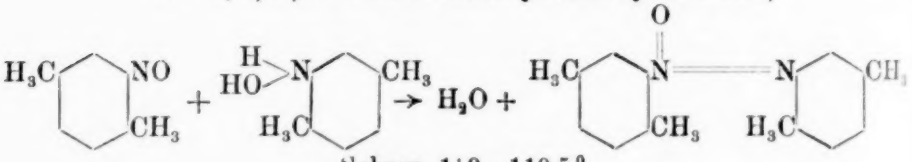
Bei der $1^1/_2$ Tage dauernden Einwirkung von 20 ccm kalter konz. Salzsäure auf 2 g 2,2′-Hydrazo-tetralin wurden statt des erwarteten 2,2′-Diamino-1,1′-di(-tetrahydronaphthyls) neben harzigen Produkten lediglich 2,2′-Azotetralin und 2′-Aminotetralin erhalten.

Daß Hydrazoverbindungen durch Säuren nicht umgelagert sondern in die entsprechenden Azo- und Aminoverbindungen umgewandelt werden, ist schon öfter beobachtet worden[38]).

II. Messung der Bildungsgeschwindigkeit von Azoxyverbindungen

Die Messungen wurden in der gleichen Weise durchgeführt wie bei unserer ersten Untersuchung, wir haben daher dem dort Gesagten nichts zuzufügen.

1. 2,5,2′,5′-Tetramethylazoxybenzol,



Schmp. 110—110,5°

a) $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$.

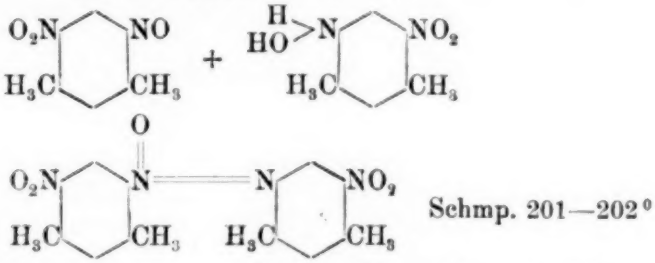
Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,012 077	0,000 327	0,225
20	0,012 077	0,000 795	0,291
30	0,012 077	0,001 140	0,287
40	0,012 077	0,001 337	0,257
50	0,012 077	0,001 755	0,281
60	0,012 077	0,002 125	0,294
70	0,012 077	0,002 395	0,293
80	0,012 077	0,002 642	0,290
90	0,012 077	0,002 862	0,286
100	0,012 077	0,003 160	0,293

b) $^1/_{100}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,009 809	0,000 252	0,270
20	0,009 809	0000 473	0,258
30	0,009 809	0,000 745	0,279
40	0,009 809	0,000 965	0,278
50	0,009 809	0,001 213	0,288
60	0,009 809	0,001 435	0,291
70	0,009 809	0,001 655	0,295
80	0,009 809	0,001 877	0,301
90	0,009 809	0,002 025	0,295
100	0,009 809	0,002 197	0,293

[38]) Vgl. z. B. Ferd. Henrich, Theorien der Organischen Chemie, S. 85. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1924.

2. 2,4,2′,4′ (oder 4,6,4′,6′)-Tetramethyl-5,5′ (oder 3,3′)-dinitroazoxybenzol,



Schmp. 201—202°

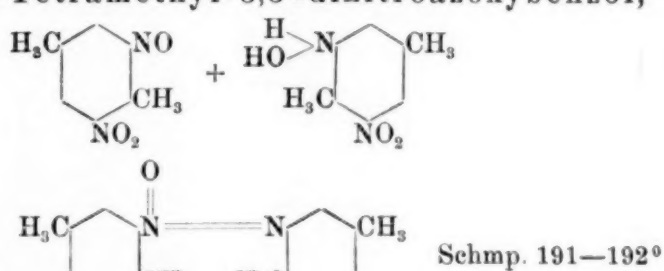
a) $^1/_{120}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,007 757	0,004 298	16,02
20	0,007 757	0,005 530	16,00
30	0,007 757	0,006 095	15,74
40	0,007 757	0,006 407	15,30
50	0 007 757	0,006 605	14,78
60	0,007 757	0,006 771	14,76
70	0,007 757	0,006 927	15,37
80	0,007 757	0,007 015	15,25
90	0,007 757	0,007 081	15,01
100	0,007 757	0,007 105	14,05

b) $^1/_{150}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,006 128	0,003 267	18,64
20	0,006 128	0,004 121	16,75
30	0,006 128	0,004 553	16,31
40	0,006 128	0,004 895	16,20
50	0,006 128	0,005 075	15,70
60	0,006 128	0,005 207	15,37
70	0,006 128	0,005 318	15,30
80	0,006 128	0,005 403	15,12
90	0,006 128	0,005 473	15,15
100	0,006 128	0,005 541	15,40

3. 2,5,2′,5′-Tetramethyl-3,3′-dinitroazoxybenzol,



Schmp. 191—192°

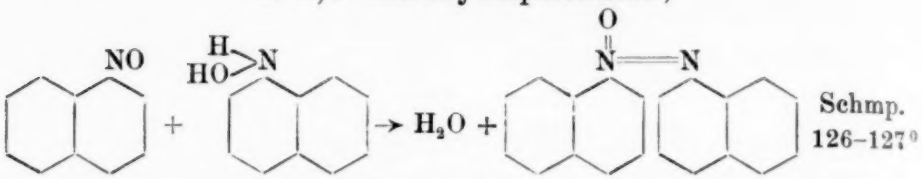
a) $^1/_{120}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,008 161	0,004 742	16,99
20	0,008 161	0,005 886	15,85
30	0,008 161	0,006 362	14,45
40	0,008 161	0,006 677	13,79
50	0,008 161	0,006 888	13,26
60	0,008 161	0,007 014	12,49
70	0,008 161	0,007 140	12,24
80	0,008 161	0,007 245	12,12
90	0,008 161	0,007 330	12,01
100	0,008 161	0,007 371	11,41

b) $^1/_{150}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,006 589	0,003 445	16,62
20	0,006 589	0,004 413	15,39
30	0,006 589	0,004 887	14,53
40	0,006 589	0,005 181	13,96
50	0,006 589	0,005 328	12,83
60	0,006 589	0,005 476	12,45
70	0,006 589	0,005 644	12,95
80	0,006 589	0,005 729	12,64
90	0,006 589	0,005 792	12,25
100	0,006 589	0,005 844	12,21

4. 1,1′-Azoxynaphthalin,



a) $^1/_{100}$-molar. (70-proz. C_2H_5OH). $t = 0°$. + 2,72 g $CH_3COONa.3H_2O$ auf 200 ccm Reaktionsflüssigkeit = 0,1 Mol. im Liter Reaktionsflüssigkeit. (Ohne Eisessig.)

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,009 334	0,001 635	2,27
20	0,009 334	0,002 515	1,98
30	0,009 334	0,003 345	2,00
40	0,009 334	0,004 070	2,07
50	0,009 334	0,004 587	2,07
60	0,009 334	0,005 055	2,11
70	0,009 334	0,005 185	1,91
80	0,009 334	0,005 907	2,31
90	0,009 334	0,005 907	2,05
100	0,009 334	0,006 402	2,34

b) $^1/_{100}$-molar. (70-proz. C_2H_5OH). $t = 0°$. (Ohne Eisessig.)

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,009 942	0,001 610	1,94
20	0,009 942	0,003 075	2,25
30	0,009 942	0,003 980	2,23
40	0,009 942	0,004 835	2,38
50	0,009 942	0,005 355	2,35
60	0,009 942	0,005 570	2,13
70	0,009 942	0,006 028	2,21
80	0,009 942	0,006 442	2,32
90	0,009 942	0,007 090	2,78
100	0,009 942	0,006 858	2,24

c) $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011 346	0,001 836	1,70
20	0,011 346	0,003 649	2,08
30	0,011 346	0,005 402	2,67
40	0,011 346	0,006 189	2,64
50	0,011 346	0,007 016	2,86
60	0,011 346	0,007 588	2,97
70	0,011 346	0,007 946	2,94
80	—	—	—
90	0,011 346	0,008 571	3,02
100	0,011 346	0,009 011	3,40

d) $^1/_{100}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,010 130	0,001 560	1,80
20	0,010 130	0,003 270	2,35
30	0,010 130	0,004 252	2,38
40	0,010 130	0,005 285	2,70
50	0,010 130	0,005 914	2,77
60	0,010 130	0,006 375	2,79
70	0,010 130	0,006 895	2,94
80	0,010 130	0,007 125	2,92
90	0,010 130	0,007 465	3,07
100	0,010 130	0,007 802	3,30

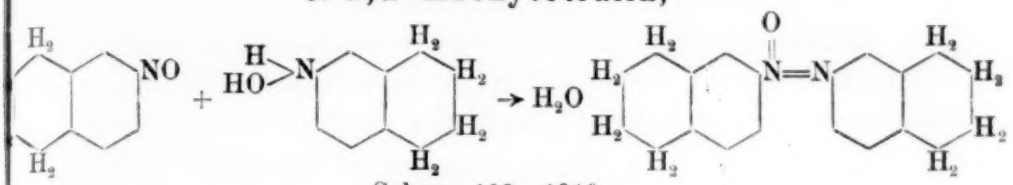
e) $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$. + 5 ccm n/10-KOH auf 200 ccm Reaktionsflüssigkeit = 0,0025 Mol. im Liter Reaktionsflüssigkeit.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,011 108	0,002 498	2,61
20	0,011 108	0,003 045	1,70
30	0,011 108	0,004 345	1,93
40	0,011 108	0,005 667	2,34
50	0,011 108	0,006 000	2,11
60	0,011 108	0,006 730	2,30
70	0,011 108	0,008 127	3,49
80	0,011 108	0,007 972	2,86
90	0,011 108	0,008 697	3,60
100	0,011 108	0,008 745	3,33

f) $^1/_{100}$-molar. $t = 0°$. + 10 ccm n/10-HCl auf 200 ccm Reaktionsflüssigkeit = 0,005 Mol. im Liter Reaktionsflüssigkeit

Min.	x in Mol.	a in Mol.	K
10	0,010 510	0,002 842	3,52
20	0,010 510	0,004 347	3,35
30	0,010 510	0,004 447	2,32
40	0,010 510	0,004 630	1,87
50	0,010 510	0,004 862	1,64
60	0,010 510	0,004 940	1,41
70	0,010 510	0,004 630	1,07
80	0,010 510	0,004 785	0,99
90	0,010 510	0,004 785	0,88
100	0,010 510	0,005 157	0,91

5. 2,2′-Azoxytetralin,



Schmp. 100—101°

a) $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,012 968	0,002 422	1,77
20	0,012 968	0,004 115	1,79
30	0,012 968	0,005 340	1,80
40	0,012 968	0,006 320	1,83
50	0,012 968	0,007 055	1,84
60	0,012 968	0,007 742	1,91
70	0,012 969	0,008 232	1,91
80	0,012 968	0,008 722	1,98
90	0,012 968	0,009 155	2,05
100	0,012 968	0,009 482	2,09

b) $^1/_{60}$-molar. $t = 0°$.

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
10	0,016 765	0,003 800	1,75
20	0,016 765	0,006 052	1,65
30	0,016 765	0,007 550	1,63
40	0,016 765	0,008 845	1,67
50	0,016 765	0,009 683	1,63
60	0,016 765	0,010 465	1,69
70	0,016 765	0,011 200	1,71
80	0,016 765	0,011 837	1,79
90	0,016 765	0,012 157	1,74
100	0,016 765	0,012 475	1,73

6. Azoxybenzol

a) $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$. + 1 ccm n/10-KOH auf 200 ccm Reaktionsflüssigkeit = 0,0005 Mol. im Liter Reaktionsflüssigkeit. (Ohne Eisessig.)

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
$^1/_2$	0,012 307	0,004 200	84,2
1	0,012 307	0,005 646	68,9
2	0,012 307	0,007 190	57,1
3	0,012 307	0,008 327	56,7
4	0,012 307	0,009 357	64,4
5	0,012 307	0,009 921	67,6
6	0,012 307	0,010 582	79,3
7	0,012 307	0,010 802	83,3
—	—	—	—
30	0,012 307	0,012 028	116,8

b) $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$. + 5 ccm n/10-KOH auf 200 ccm Reaktionsflüssigkeit = 0,0025 Mol. im Liter Reaktionsflüssigkeit. (Ohne Eisessig.)

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
$^1/_2$	0,012 962	0,009 360	401,0
1	0,012 962	0,010 620	349,8
2	0,012 962	0,011 723	365,0
3	0,012 962	0,012 017	334,8
4	0,012 962	0,012 281	347,8
5	0,012 962	0,012 458	381,4
6	0,012 962	0,012 458	317,8

c) $^1/_{80}$-molar. $t = 0°$. + 10 ccm n/10-KOH auf 200 ccm Reaktionsflüssigkeit = 0,005 Mol. im Liter Reaktionsflüssigkeit. (Ohne Eisessig.)

Min.	a in Mol.	x in Mol.	K
$^1/_2$	0,012 541	0,010 374	763,4
1	0,012 541	0,011 110	619,1
2	0,012 541	0,011 649	520,7
3	0,012 541	0,011 894	488,6
4	0,012 541	0,011 967	415,8

Zusammenfassung

1. Die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxybenzol wird durch Hydroxylionen schon in sehr geringer Konzentration beschleunigt, und zwar in viel höherem Maße als durch Wasserstoffionen.

2. Unter den gleichen Versuchsbedingungen entstehen 3,3′- und 4,4′-Azoxytoluol etwa ebenso schnell wie Azoxybenzol, 2,2′-Azoxytoluol dagegen erheblich langsamer als Azoxybenzol. 2,4,2′,4′-Tetramethyl- und 2,5,2′,5′-Tetramethylazoxybenzol werden nicht nur langsamer als Azoxybenzol sondern auch langsamer als 2,2′-Azoxytoluol gebildet. Die zur Azoxygruppe m-ständigen Methylgruppen vermögen mithin den die Azoxykondensation verzögernden Einfluß der o-ständigen Methylgruppen nicht aufzuheben.

3. 3,3′-Dinitro-azoxyverbindungen entstehen bedeutend schneller als die entsprechenden Azoxyverbindungen ohne Nitrogruppen. Die Bildungsgeschwindigkeit von 3,3′-Dinitroazoxyverbindungen wird durch zur Azoxygruppe o-ständige Methylgruppen herabgesetzt, durch p-ständige Methylgruppen aber erhöht. Auch bei den 3,3′-Dinitroazoxyverbindungen vermögen zur Azoxygruppe m-ständige Methylgruppen die die Azoxykondensation verzögernde Wirkung o-ständiger Methylgruppen nicht oder aber nur in ganz geringem Maße aufzuheben.

4. Chlor in o-Stellung zur Nitroso- und Hydroxylaminogruppe verzögert die Azoxybildung, Chlor in m- und p-Stellung dagegen beschleunigt sie: 2,2′-Dichlorazoxybenzol bildet sich etwa halb so schnell, 3,3′-Dichlorazoxybenzol etwa 5,3-mal so schnell und 4,4′-Dichlorazoxybenzol etwa 6,5-mal so schnell wie Azoxybenzol[2]).

5. Die Ursache für die Wirkung von Substituenten auf die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxyverbindungen muß noch weiter aufgeklärt werden, denn die Stellung der Substituenten zur Nitroso- und Hydroxylaminogruppe allein vermag eine befriedigende Erklärung nicht zu geben.

6. 1,1′-Azoxynaphthalin kann in normaler Weise aus 1-Nitroso- und 1-Hydroxylaminonaphthalin erhalten werden; seine Bildungsgeschwindigkeit in 70-prozent. Alkohol ist nur wenig geringer als die des Azoxybenzols unter den gleichen

Bedingungen. In Gegenwart sowohl von Kalilauge als auch von Salzsäure wurden — wohl infolge von sich neben der Azoxykondensation abspielenden Nebenreaktionen — keine konstanten Werte für die Bildungsgeschwindigkeit des 1,1′-Azoxynaphthalins erhalten.

Marburg, den 22. Dezember 1934.

Nachschrift von K. Brand

In der „Enzyklopädie der technischen Chemie" von F. Ullmann (Berlin u. Wien, 2. Aufl. 1930) Bd. VI, S. 479 schreiben W. Frankenburger u. F. Dürr: „F. F. Nord faßt Zwischenstufen bei der katalytischen Reduktion des Nitrobenzols [14]) u. s. w." [Anm. 14: Ber. **52**, 1705 (1919)].

Diese Bemerkung kann zu Mißverständnissen führen, deshalb sei der Sachverhalt richtig gestellt.

F. F. Nord erhielt bei der katalytischen Reduktion unter bestimmten Bedingungen aus o-Nitrobenzaldehyd Anthranil und aus o-Nitroacetophenon Methyl-3-anthranil. Nach der Ansicht von F. F. Nord setzt nun die Bildung des ersteren o-Hydroxylaminobenzaldehyd, die Bildung des letzteren o-Hydroxylaminoacetophenon als Reduktionszwischenprodukt voraus, und F. F. Nord kommt zu folgender Auffassung (S. 1708): „Daraus folgt aber dann als weitere einwandfreie Schlußfolgerung, daß auch bei der katalytischen Reduktion des Nitrobenzols selbst das entsprechende Hydroxylaminderivat — hier also das β-Phenylhydroxylamin, $C_6H_5.NH.OH$ — als Zwischenstufe anzunehmen ist." In keinem Falle ist es aber F. F. Nord gelungen, die wichtige Reduktionsstufe des Nitrobenzols, das β-Phenylhydroxylamin selbst, in Substanz zu fassen, er konnte lediglich feststellen, daß bei seiner katalytischen Reduktion von Nitrobenzol Spuren von β-Phenylhydroxylamin entstanden waren. F. F. Nord schreibt S. 1710 selbst: „Bei einem anderen Versuch wurde die Zuführung des Wasserstoffs nach Aufnahme von 2 Mol. abgebrochen. Auch hier zeigte sich eine bedeutende Erwärmung und eine gleichmäßige Reaktionsgeschwindigkeit, jedoch konnte durch Fehlingsche Lösung bzw. Benzaldehyd Phenyl-hydroxylamin nur in Spuren im Reduktionsprodukt nachgewiesen werden." Wohl

aber konnten K. Brand und Joseph Steiner [Ber. **55**, 875 (1922)] durch katalytische Reduktion unter Verwendung von Palladiumtierkohle nach C. Mannich und E. Thiele [Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges. **26**, 36 (1916)] als Katalysator nicht nur aus Nitrobenzol β-Phenylhydroxylamin sondern auch aus 1,3-Dinitrobenzol 1-Nitro-3-hydroxylamino-benzol, aus 2,4-Dinitrotoluol das 2-Nitro-4-hydroxylamino-toluol und aus 2,6-Dinitrotoluol das 2-Nitro-6-hydroxylamino-toluol in Substanz erhalten. Allerdings setzt das Gelingen dieser Reduktionen voraus, daß man sowohl mit der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen als auch mit den Eigenschaften der β-Arylhydroxylamine, die immerhin leicht veränderlich sind, gut vertraut ist. Unabhängig von A. Brochet (D.R.P. 334964, ausg. 21. 3. 1921, Zus.-Pat. zu D.R.P. 329773, vgl. auch Chem. Zentralbl. 1921, II, 961 u. 226), dessen Arbeiten mir erst später bekannt wurden*), konnten K. Brand und Joseph Steiner mit Hilfe von durch Palladiumtierkohle erregtem Wasserstoff in Gegenwart von Kalilauge Nitrobenzol zu Azoxybenzol und Hydrazobenzol, 1,3-Dinitrobenzol zu 1,1′-Dinitro-3,3′-azoxybenzol, 2,4-Dinitrotoluol zu 2,2′-Dinitro-4,4′-azoxytoluol und 2,6-Dinitro-toluol zu 2,2′-Dinitro-6,6′-azoxytoluol reduzieren.

*) Auf die Patente von A. Brochet wurde ich von Herrn Kollegen Otto Schmidt-Ludwigshafen, dem ich auch an dieser Stelle nochmals bestens danke, durch einen Brief vom 13. April 1922 aufmerksam gemacht. Mir waren die Angaben im Zentralblatt entgangen. Brand.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

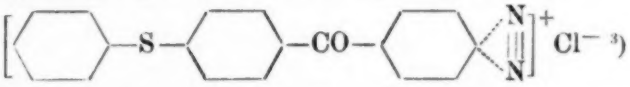
Beitrag zur Kenntnis des Kupplungsvorganges

[Heteropolare, XXVI [1])]

Von **W. Dilthey** und **C. Blankenburg**

(Eingegangen am 21. Januar 1935)

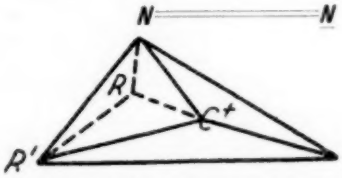
Vor nicht ganz 2 Jahren [2]) wurden einige äußerst beständige Diazoniumsalze beschrieben, von denen das 4-Phenthiolbenzophenon-4-diazoniumchlorid (A) zur weiteren Aufklärung des Kupplungsvorganges (K.V.) herangezogen wurde.

(A)  [3])

Entsprechend den bisherigen Anschauungen ergab sich, daß eine ganz einheitliche Auffassung des K.V. nicht möglich ist, was ja bei einem Prozeß, dessen Dauer je nach den Komponenten von einigen Sekunden bis zu einigen Wochen reicht, auch nicht weiter verwunderlich ist.

[1]) XXV. Mitteilung: Ztschr. phys. Chem. im Druck (1935).

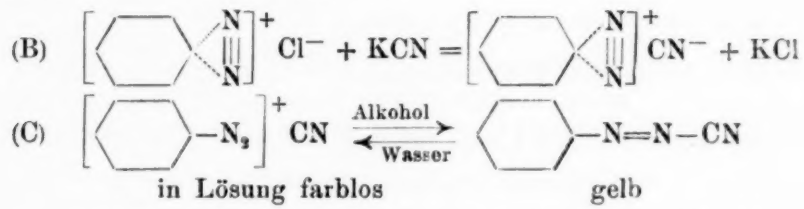
[2]) Heteropolare, XVIII: Dies. Journ. [2] **135**, 36 (1932). Hier ist ein sinnstörender Druckfehler zu berichtigen. Seite 37, Zeile 27 von oben muß es statt Ammonium- natürlich Ammeniumsalze heißen. Auch sei die räumliche Formel Vb eines aliphatischen Diazokörpers übersichtlicher gestaltet:



[3]) Eine in bezug auf die Bindungsart der N-Atome symmetrische Elektronenformel hat bereits Harold King (Journ. chem. Soc. **1924**, 2598) für die Diazoniumsalze vorgeschlagen. Elektronentheorie einerseits und farbtheoretische Betrachtungen auf räumlicher Grundlage anderseits gestatten somit unabhängig voneinander eine Diazoniumformel aufzustellen, die ein besseres Bild von den Eigenschaften dieser Salze gibt als die alte Blomstrandsche Valenzformel.

1. Der Kupplungsvorgang beginnt mit einem Ionenaustausch.

Dies ist anzunehmen z. B. bei der Umsetzung von Diazoniumsalz mit Kaliumcyanid.



Es bildet sich zunächst das echte in Lösung farblose Diazoniumcyanid (B), das als Salz mit schwachem Anion, wenn man die ionenerhaltende Kraft des Wassers durch Alkohol abschwächt, in das unpolare, der Azogruppe wegen gelbe Benzolazocyan (C) übergeht.

In derselben Weise wird man den Kupplungsprozeß formulieren können bei den weniger in saurer, wohl aber in alkalischer Lösung kuppelnden Nitroparaffinen, Arylnitromethanen, Acetessigester, Acetondicarbonsäureestern usw., womit man dann zwanglos zu den Phenolen käme. Auch hier könnte eine Ionenreaktion das primäre sein, zumal da der Eingriff der aktiven Komponente sowohl am Sauerstoff als auch an einem C-Atom statthaben kann.

Beide Reaktionen, auch die nach (E) können das Endresultat von Ionenreaktionen sein, beide gleichzeitig nebeneinander verlaufen, und es ist nicht erforderlich, daß (D) der primäre Vorgang sei, auch wenn nachgewiesenermaßen (D) nach (E) umgekuppelt werden kann.

Wie sehr hier mit Übergängen zu rechnen ist, lehrt die Untersuchung der Kupplungsprodukte mit Nitrophenolen, von denen diejenigen mit Pikrinsäure und Dinitrophenol ausgesprochene, echte Salze sind[1]), und somit Resultate eines Ionenaustauschs sein müssen. Bei schwächeren Anionen werden

[1]) O. Dimroth u. Mitarb., Ber. **50**, 1534 (1917).

sich aus solchen Primärsalzen nach (D) die unpolaren Oxydiazokörper oder bei hierzu geeigneten Phenolen Oxyazofarbstoffe entwickeln können.

Erst bei den Phenoläthern, die keine Alkalisalze nach Art der gewöhnlichen Phenolate (vgl. aber weiter unten) und somit auch keine solchen Ionenreaktionen liefern können, aber dennoch in alkalischem Medium leichter kuppeln als in saurem, zeigt sich, daß dem Alkali eine spezielle kupplungfördernde Wirkung zukommt, die abseits der gewöhnlichen Salzbildung liegen muß und nur in einer Aktivierung der Phenoläther-Molekel bzw. eines ihrer Teile bestehen kann.

Und damit kommen wir zur zweiten Möglichkeit, der Einleitung des Kupplungsmechanismus.

2. Der Kupplungsvorgang beginnt mit einer Anlagerung.

Dies erscheint unzweifelhaft bei den Phenoläthern der Fall zu sein, mag man auch über den Ort der Addition — am Auxochrom oder am Kern — verschiedener Meinung sein können. Es wird angenommen, daß die Addition an einer Lückenbindung des Benzolkerns erfolge, die durch das Auxochrom eine Aktivierung erlitten hat. Diese Aktivierung muß aber nicht allein für die Anlagerung des Diazokörpers, sondern auch für diejenige des Alkalis vorhanden sein, denn Phenoläther kuppeln in alkalischer Lösung besser als in neutraler oder saurer. Da nun aber die Phenoläther auch in alkalischer Lösung wesentlich schlechter kuppeln als die Alkaliphenolate, muß die Aktivierung bei letzteren erheblich stärker sein als bei ersteren. Also muß auch bei den Phenolaten ein Anlagerungsprozeß die Kupplung einleiten können. Wahrscheinlich hat dieser sogar den Vorrang vor der oben skizzierten Ionenreaktion[1]). Dann würden in bezug auf die Einleitung des K.V. durch Addition die Phenole vor ihren Äthern den Übergang zu den Aminen bilden. Diesen Übergang kann man noch weiter vorverlegen, da z. B. nach Dimroth und Mitarbeitern[2]) nur die Enolformen, nicht aber die Ketoformen kuppeln (die Parallele Phenole–Enole ist ja immer gegeben)

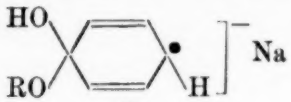
[1]) Nach Goldschmidt, Ber. **33**, 893 (1900) kuppeln auch in stark alkalischer Lösung nur die freien Phenole.

[2]) Ber. **40**, 2404 (1907) mit zahlreicher einschlägiger Literatur.

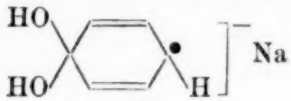
und da Isonitroparaffine im Gegensatz zu den isomeren Nitroformen kupplungsfähig sind. Man kann somit in vielen Fällen den Beginn des K.V. durch Anlagerung der aktiven an eine Lückenbindung der passiven Komponente darstellen. In allen Fällen aber, in denen die Gegenwart von Alkali für den K.V. notwendig ist, dürfte es schwer sein, eine Ionenreaktion nach (D) oder (E) vollständig auszuschließen. Beide Vorgänge können gleichzeitig nebeneinander verlaufen.

Wie groß der Einfluß des Lösungsmittels ist, zeigt sich so recht bei den Phenoläthern, die vielfach in alkalischem Medium überhaupt erst zur Kupplung veranlaßt werden können. Wenn man nun versucht, sich eine Vorstellung von der Aktivierung des Benzolkerns für die Alkaliaddition zu machen, so gibt sich für Phenoläther und Phenole in bezug auf die Einleitung des K.V. eine neue Parallele.

Diese könnte darin bestehen, daß die Aktivierung des Kernlückenbindungssystems eine bei Phenoläthern und Phenolen gleichartige Addition von Alkali (Formeln F und G) zuließe,

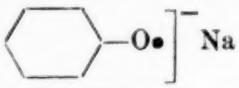


(F)



(G)

so daß also die Phenole von einer Aquosalzform (G) aus reagieren würden, in der die Phenolate nicht als Oxeniate (H), sondern als Carbeniate[1]) (J) erscheinen würden.



(H)

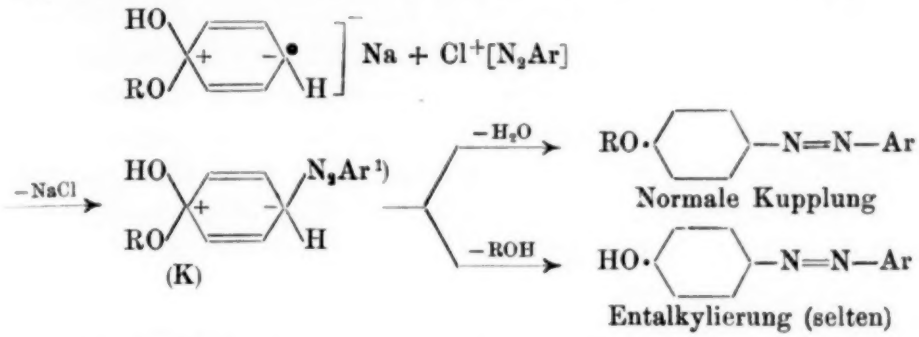
(J)

Da die Aktivierung des Benzolkerns direkt nichts mit dem K.V. zu tun hat, würde dieser auch bei den Phenoläthern und entsprechend auch bei den Phenolen und den anderen kupplungsfähigen Enolen usw. durch einen Ionenaustausch beginnen können, der dann zu dem Addukt führt, das man bisher als ersten Zwischenkörper anzusehen gewohnt war.

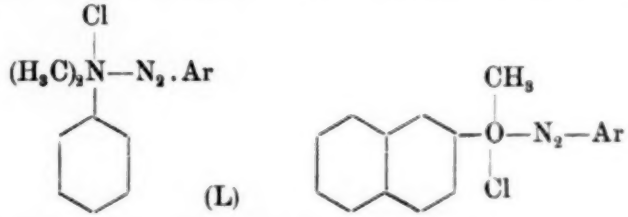
Das Kupplungsschema für Phenole und Phenoläther wäre somit das folgende: (R=H oder Alkyl) [außerdem

[1]) Ein negatives Carbeniat-Ion enthält ein koordinativ ungesättigtes, heteropolares Kohlenstoff-Zentralatom.

würde in einem der Natur der passiven Komponente entsprechenden Ausmaße die zu echten Salzen oder unpolaren Oxydiazokörpern führende Reaktion (D) verlaufen können].



Phenoläther und Amine werden vielfach in bezug auf die Einleitung des Kupplungsmechanismus gleichmäßig angesehen. So meint z. B. P. Karrer verschiedene Umstände, wie die primäre Bildung von Diazoaminobenzol, die Existenz der Diazooxyde, sowie die Entalkylierungen, die als Folge des K.V. sowohl bei Phenoläthern wie bei alkylierten Aminen vorkommen, machten es wahrscheinlich, daß die erste Phase des K.V. in einer lockeren Anlagerung des Benzoldiazoniumsalzes an das Auxochrom des Amins oder des Phenols bestünde (L).



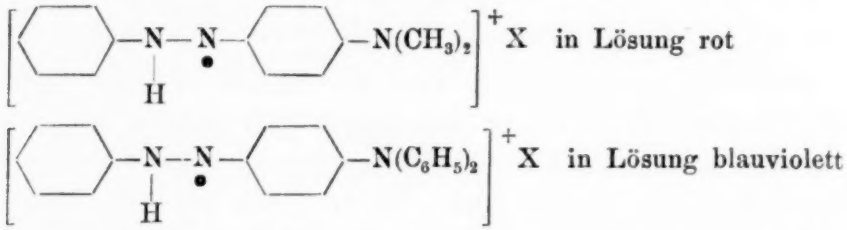
Aus derartigem Addukt heraus könnten sich alsdann Diazoamino- oder Aminoazokörper durch Umlagerung oder Umkupplung bilden.

Wenn eine Anlagerung am Auxochrom den Beginn des K.V. bedeutet, sollten Amine, die am Stickstoff nicht mehr additionsfähig sind, die Kupplung verweigern. Ein solches Amin ist Triphenylamin, bei dem der Raum um das N-Atom herum so ausgefüllt erscheint, daß nicht einmal ein Proton mehr dort festen Platz hat, — Triphenylamin bildet mit Säuren

---

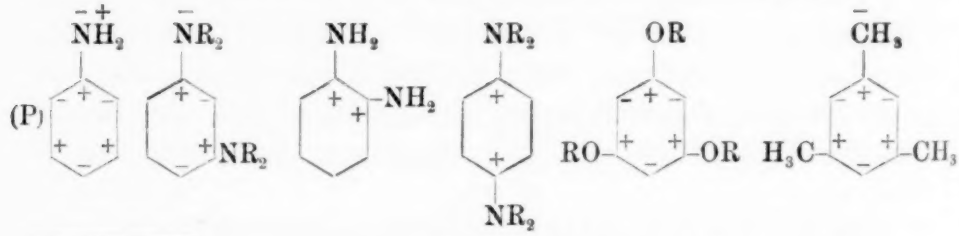
[1]) Dieses Zwischenprodukt könnte auch in einer ionoiden Form geschrieben werden entsprechend den Aminaddukten S. 185.

nur sehr schwer und nur sehr unbeständige Salze. Der Versuch zeigt aber, daß Triphenylamin in Eisessig leicht und ziemlich rasch kuppelt. Zwar läßt sich der Azokörper selbst nicht krystallisieren und nur als Perchlorat analysieren. An der Tatsache der Kupplungsfähigkeit besteht aber um so weniger ein Zweifel, als das Diphenylaminoazobenzol selbst wie Dimethylaminoazobenzol nur bräunlich gelb, das Perchlorat jedoch durch die Phenylreste gegenüber dem fuchsinroten einsäurigen Salz des Dimethylaminoazobenzols in der Farbe nach blauviolett verschoben ist, wie dies die Farbregeln verlangen.



Zwangsläufig wird man daher bei diesem Amin nach einem anderen Ort für die Primäraddition suchen müssen, der nun wohl nur noch im Lückenbindungssystem des Benzolkerns liegen kann.

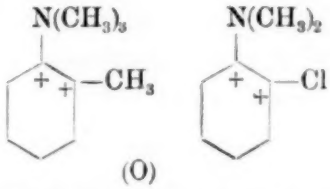
Damit wird dann der K.V. scheinbar unabhängig vom Auxochrom, wie dies dann praktisch K. H. Meyer[1]) und Mitarbeiter durch nachgewiesene Kupplungsfähigkeit mehrerer ungesättigter Systeme dargetan haben. Dem Auxochrom bleibt lediglich die indirekte Aufgabe das En-system zu aktivieren und für die Aufnahme der aktiven Komponente geeignet zu machen. Diese Aktivierung ist bei ausgesprochenen Auxochromen (— NR_2, OH) am stärksten, da sie die Elektronenverteilung am stärksten beeinflussen. Wenn man diese Störung durch + - und — -Zeichen (wobei + ein Elektronen drückendes, — ein Elektronen saugendes C-Atom andeuten soll) in Anilin-Molekeln einträgt:



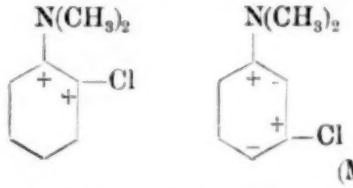
[1]) Ber. **54**, 2283 (1921) und vorhergehende Arbeiten mit Lit.

so findet man, daß die Kupplung stets an einem negativierten C-Atom eingreift. Sie wird um so leichter gehen, je stärker negativiert das betreffende C-Atom erscheint. Eine solche Verstärkung muß eintreten durch Einführung eines zweiten Auxochroms in m-Stellung (m-Diamine kuppeln bekanntlich besonders leicht), während o-ständige Auxochrome sich gegenseitig stören und somit manchmal keine klaren Kupplungsresultate zulassen, obwohl, wie am Beispiel des Brenzcatechins gezeigt, die Kupplungsfähigkeit nicht verloren geht.

Als positivierendes Auxochrom haben hier auch z. B. Methyl und Chlor zu gelten. Wenn, wie im Mesitylen (P) drei Methyle sich gegenseitig unterstützen, so tritt Kupplungsfähigkeit auf. In dieser Weise erklärt sich auch zwanglos die Nichtkupplungsfähigkeit der Dimethylderivate des o-Toluidins und o-Chloranilins (O) und die Kupplungsfähigkeit der entsprechenden m-Derivate (M). Im erstgenannten Fall hindert der Substituent



(O)

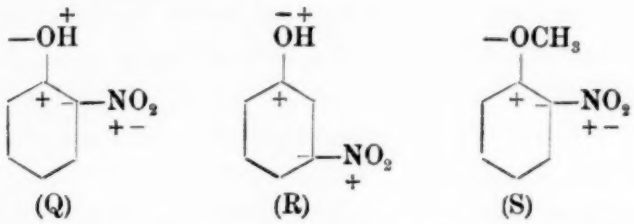


(M)

die Induktion des Auxochroms, im letztgenannten unterstützt er sie. Sind die beiden Auxochrome OH oder OR, so liegen die Verhältnisse grundsätzlich nicht anders. Auch hier kuppeln die m-Derivate am besten und eindeutigsten. Brenzcatechin und Guajacol kuppeln zwar noch mit unserem Diazoniumchlorid ganz gut, in anderen Fällen gelingt es aber nicht immer eindeutige Azokörper zu fassen.

Als ausgesprochenes Antiauxochrom sei noch der Antipode der Aminogruppe, die Nitrogruppe, besprochen. Ihr Einfluß auf die Elektronenverteilung im Benzolkern selbst ist bekanntlich relativ gering. In einem Benzolkern, der bereits ein positivierendes Auxochrom hat, wie z. B. in den Nitrophenolen, wird ihre Wirkung sehr von der Stellung zum Auxochrom abhängen, und zwar sollte sie in o-Stellung leicht fördernd (Q), in m-Stellung leicht abschwächend sein (R). Oder richtiger ausgedrückt: die allgemein abschwächende Wirkung der Nitrogruppe, mit der sie also der OH-Gruppe entgegenwirkt, sollte in der o-Stellung geringer sein, als in der m-Stellung. Dies

ist auch der Fall. Bisher allerdings haben Nitrophenole nicht gekuppelt werden können. Mit unserem Diazoniumsalz gelang es jedoch o-Nitrophenol zum Kuppeln zu bringen. (m-Nitrophenol scheint auch noch eine geringe Kupplungstendenz zu haben. Die NO_2-Gruppe in m-Stellung schaltet somit die OH-Gruppe nicht ganz aus.)

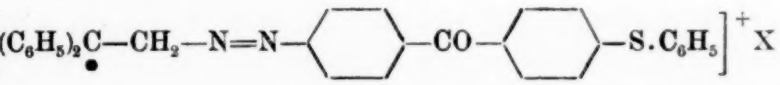


(Q) (R) (S)

Daß es sich beim o-Nitrophenol nicht lediglich um einen der OH-Gruppe zuzuschreibenden Rest von Kupplungsfähigkeit handelt, geht daraus hervor, daß es gelang, o-Nitroanisol (S) zu kuppeln. Da weder Nitrobenzol noch Anisol für sich allein kuppeln, muß dem o-ständigen Zusammenwirken von OCH_3 und NO_2 eine kupplungsfördernde Wirkung zukommen. Leider krystallisierte auch hier der Azokörper nicht.

In der Erkenntnis, daß die Diazogruppe an einem negativierten C-Atom angreift, wurde nun die Frage geprüft, ob nicht einfache Äthylene — Monoene — die bisher nicht als kupplungsfähig erachtet wurden, dadurch aktiviert werden könnten, daß das eine C-Atom positiviert und damit das andere negativiert würde. Dies erschien möglich bei unsymmetrischen Äthylenen, wie α,α-Diaryläthylenen. In der Tat gelang es ganz leicht, Dianisyläthylen und Ditolyläthylen zum Kuppeln zu bringen. Den entstehenden Azokörper formuliert man:

Sein Salz entsteht durch Addition des Diazoniumsalzes an der Äthylenlücke.



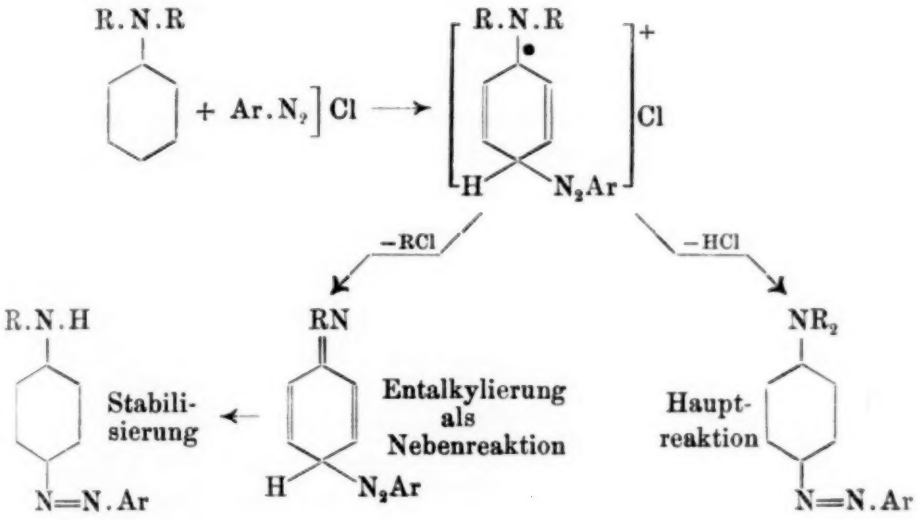
Eine Azeniumformel kommt zwar auch in Betracht, ist aber weniger wahrscheinlich, da für das Auge kein Unterschied besteht zwischen dem primären Additionsprodukt und

dem aus dem isolierten Azokörper hergestellten Salz[1]). Die Kupplungsfähigkeit positiv-negativ induzierter Äthylene liegt, wie R. Wizinger[2]) im hiesigen Institut gefunden hat, nicht nur gegenüber sehr beständigen Diazoniumsalzen vor, sondern ist ganz allgemein vorhanden. Hierüber wird er demnächst ausführlich berichten.

Kupplungsschemen für Amine

(entsprechend K. H. Meyer und P. Karrer, nur in ionoider Form geschrieben)

1. Für tertiäre aromatische Amine (gegebenenfalls auch primäre und sekundäre aromatische Amine).



2. Für primäre (z. B. Anilin, a) und sekundäre (z. B. Dimethylamin, b) Amine.

a) $ArN_2]^+Cl + H_2N.R \longrightarrow ArN_2 \ldots NH_2]^+Cl$ (R)

$\xrightarrow{-HCl} ArN{=}N{-}NHR \left(\xrightarrow{\text{Umkupplung}} ArN{=}N{-}C_6H_4{-}NH_2\right)$

[1]) Möglich ist, daß das H-Atom der CH_2-Gruppe an das zweite N-Atom wandert:

$$\left[(C_6H_5)_2\overset{\bullet}{C}{-}CH{=}N{-}NH{-}C_6H_4{-}CO{-}C_6H_4{-}S{-}C_6H_5\right]^+X$$

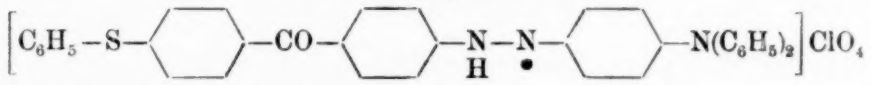
[2]) Vgl. R. Wizinger, Vortrag auf der Herbsttagung der nordwestdeutschen Chemidozenten. Ztschr. ang. Chem. 48, 756 (1933). Die Cyclopentadienonformeln gehören zum vorhergehenden Referat.

b) $ArN_2\rangle^+Cl + HN(CH_3)_2 \longrightarrow \left[ArN_2 \ldots \underset{H}{N}(CH_3)_2\right]^+Cl \xrightarrow{-HX} Ar.N{=}N{-}N(CH_3)_2$

Beschreibung der Versuche

Das für die folgenden Kupplungsversuche verwandte 4-Phenthiol-benzophenon-4'-diazoniumchlorid wurde nach der Vorschrift von W. Dilthey, C. Blankenburg, W. Brandt und W. Hutwelker[1]) erhalten.

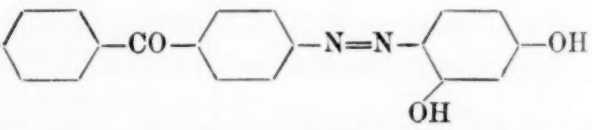
Triphenylamin,



Die Eisessiglösungen von 1 g festem Diazoniumchlorid und 0,7 g Triphenylamin wurden gemischt. Die Lösung verfärbte sich schnell und ging von Grünlichrot über Braunrot, Rotveil in Tiefveil über, womit der Kupplungsprozeß nach 1-stündiger Dauer beendet war. Da die Isolierung des Azokörpers nicht gelang, wurde nach Zusatz von wasserfreier Überchlorsäure mit absolutem Äther das Perchlorat gefällt. Dieses bildet ein mikrokrystallines, violettschwarzes Pulver, dessen Schmelzpunkt über 360° liegt.

0,1915 g Subst.: 0,0448 g AgCl.

$C_{37}H_{28}O_5N_8SCl$ Ber. Cl 5,35 Gef. 5,7

Resorcin, 

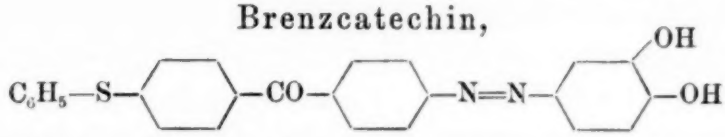
Die gelbe Lösung von 1 g Diazoniumchlorid und 0,3 g Resorcin wurde langsam tiefrot. Nach 3 Stunden war der Kupplungsprozeß beendet, die Lösung wurde mit Wasser versetzt und der ausgeschiedene Azokörper (1 g) aus Benzol umkrystallisiert. Leuchtend rote Krystalle. Schmp. 175°. Ihre Lösung in H_2SO_4-Konz. ist veilrot.

0,1185 g Subst.: 6,75 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{25}H_{18}O_3N_2S$ Ber. N 6,57 Gef. N 6,58

[1]) Dies. Journ. [2] **135**, 36 (1932); vgl. auch dies. Journ. [2] **129**, 190 (1931); **124**, 81 (1930).

Brenzcatechin,

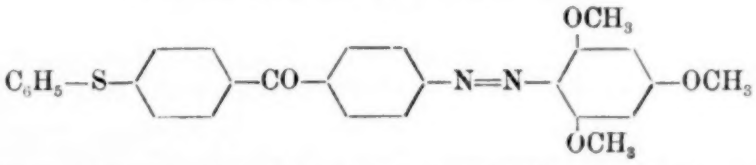


Molekulare Mengen der Komponenten geben in Eisessiglösung allmählich nur gelbrote, zuletzt rein rote Färbung. Nach 12—14 Stunden wurde mit Wasser gefällt und aus Methanol umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem orangeroten, krystallinen Azokörper betrug 1 g. Schmp. 123—125°. Lösungsfarbe in H_2SO_4-Konz. veilstichig rot.

0,1122 g Subst.: 5,92 ccm N (17°, 764 mm).

$C_{25}H_{18}O_3N_2S$ Ber. N 6,57 Gef. N 6,3

Phloroglucintrimethyläther,



Beim Zusammengeben der Eisessiglösungen von 1 g Diazoniumsalz und 0,5 g Phloroglucintrimethyläther trat sofort eine tiefrote Farbe auf. Der nach kurzer Zeit mit Wasser ausgefällte rote Azokörper wurde aus Methanol in schönen roten Krystallen vom Schmp. 135—136° in einer Ausbeute von 1,2 g erhalten. Dasselbe Produkt erhält man, wenn man die Kupplung in alkalischer Methanollösung vornimmt. Konz. Schwefelsäure löst den Azokörper veilrot.

0,1282 g Subst.: 6,4 ccm N (22°, 755 mm).

$C_{28}H_{24}O_4N_2S$ Ber. N 5,78 Gef. 5,74

Guajacol

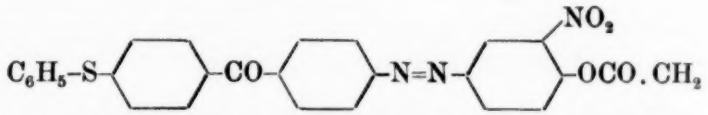
Da die Kupplungsversuche in saurer Lösung mißlangen, wurde 1 g Diazoniumchlorid in Alkohol zu einer alkoholisch-alkalischen Lösung von 0,35 g Guajacol gegeben. Hier trat unter Blutrotwerden alsbald Kupplung ein. Das mit verdünnter Essigsäure ausgefällte Produkt wurde aus Methanol in rotorange farbigen Krystallen vom Schmp. 149° erhalten (0,8 g). Die Lösung in H_2SO_4-Konz. ist rotveil.

3,625 mg Subst.: 0,208 ccm N (16°, 744 mm).

$C_{26}H_{20}O_3N_2S$ Ber. N 6,36 Gef. 6,64

Kupplungsversuche mit Veratrol verliefen in Eisessig negativ. In alkalischer Lösung oder in Pyridin wurden ölige Kupplungsprodukte erhalten. Ebensowenig ließ sich mit Hydrochinon oder Hydrochinon-dimethyläther ein Kupplungsresultat erzielen. Auch Anisol verhielt sich negativ. Positiv waren Pyrogallol sowie Binaphthylen-dioxyd, doch wollten die Azokörper nicht krystallisieren.

o-Nitrophenol,

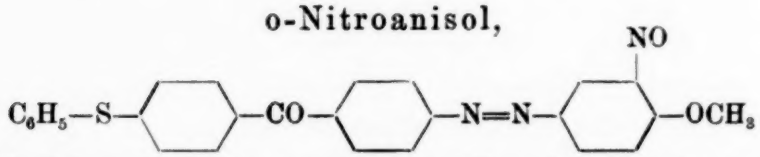


In saurer Lösung kuppelt o-Nitrophenol nicht. Zur Kupplung in alkalischer Lösung wurde 1 g Diazoniumchlorid und 0,4 g o-Nitrophenol in Alkohol gelöst und natronalkalisch gemacht, wobei alsbald eine rote Färbung eintrat. Nach Ausfällen mit verdünnter Essigsäure wurde ein brauner Niederschlag erhalten, der nicht krystallisierbar war. Nur aus Essigsäureanhydrid wurden gelborange Krystalle erhalten, wobei aber Acetylierung eingetreten war. Der acetylierte Azokörper schmilzt bei 166—167° und löst sich in konz. Schwefelsäure veilstichigrot.

4,517 mg Subst.: 0,327 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{27}H_{19}O_5N_3S$ Ber. N 8,45 Gef. N 8,42

o-Nitroanisol,



Nachdem Kupplungsversuche in Eisessig gescheitert waren, wurden 1 g Diazoniumchlorid und 0,4 g o-Nitroanisol in schwach natronalkalischer Lösung zusammengegeben. Hierbei trat sofort zunehmende rote Farbe auf. Nach 4 Stunden wurde mit verdünnter Essigsäure ein braungelber Azokörper abgeschieden, der aus Benzol gereinigt ein orange-gelbes, bei 163—164° schmelzendes Pulver bildete. Ausbeute 0,8 g. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure veilrot.

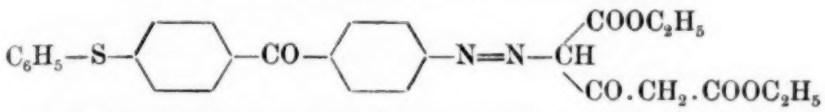
0,0942 g Subst.: 7,4 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{26}H_{19}O_4N_3S$ Ber. N 8,9 Gef. N 9,1

Ein Kupplungsversuch mit m-Nitrophenol erbrachte wohl Anzeichen einer Kupplung, jedoch ließ sich kein fester

Azokörper isolieren. p-Nitrophenol zeigte weder in saurer noch in alkalischer noch in Pyridinlösung Reaktion an.

Acetondicarbonsäureester,



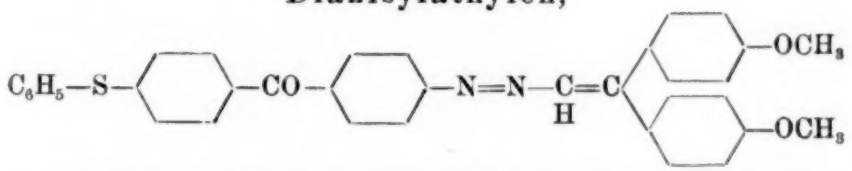
Die Eisessiglösung der Komponenten blieb zunächst gelb. Nach einigen Stunden trat langsam rotere Farbe auf, die aber erst nach etwa einer Woche in nicht mehr sich änderndes Rot übergegangen war. Erst dann war der Kupplungsprozeß beendet, herausgenommene kleine Proben geben beim Erhitzen keine Stickstoffentwicklung mehr. Der ausgefallene Azokörper blieb zunächst ölig. Mehrfaches Umlösen aus Methanol ergab jedoch gelbe Krystalle vom Schmp. 99°, die sich in H_2SO_4-Konz. orange-rot lösen. Ausbeute 0,5 g aus 1 g Diazoniumchlorid.

3,559 mg Subst.: 0,168 ccm N (19°, 768 mm).

$C_{28}H_{26}O_6N_2S$ Ber. N 5,4 Gef. N 5,58

Mit Dinitrophenylacetessigester ließ sich ein öliges, nicht weiter untersuchtes Kupplungsprodukt beobachten.

Dianisyläthylen,



Die Farbe der zusammengegebenen Eisessiglösungen von 1,8 g trocknem Diazoniumchlorid und 1,05 g Dianisyläthylen blieb zunächst gelb, wurde aber im Verlauf von zwei Tagen über Gelbrot, Rot, Veilrot schließlich tiefviolett. Das mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt wurde öfters aus Benzol–Petroläther umgelöst, bis die roten Flocken einheitlich waren. Sie schmelzen gegen 120° und lösen sich in H_2SO_4-Konz. grünblau.

0,1904 g Subst.: 8,05 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{35}H_{28}O_3N_2S$ Ber. N 5,0 Gef. N 4,9

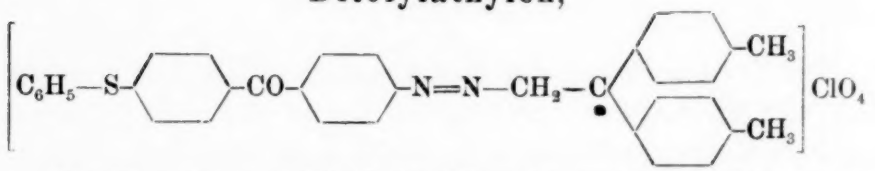
Perchlorat. Durch Lösen des Azokörpers in absolutem Äther und Zugabe wasserfreier Überchlorsäure. Aus

der tiefblauvioletten Lösung schied sich ein fast schwarzes Pulver ab.

0,1848 g Subst.: 0,0417 g AgCl.

$C_{35}H_{29}O_7N_2SCl$ Ber. Cl 5,4 Gef. Cl 5,6

Ditolyläthylen,

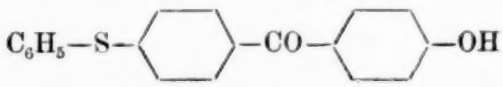


Die Kupplung erfolgte in Eisessig und ließ sich an der Farbänderung von Gelb über Gelbrot noch Rot bzw. Braunrot verfolgen. Da der Azokörper ölig blieb, wurde mit wasserfreier Überchlorsäure und dann mit viel Äther versetzt. Das mikrokrystalline Perchlorat war von braunschwarzer Farbe.

0,1805 g Subst.: 0,0434 g AgCl.

$C_{35}H_{29}O_5N_2SCl$ Ber. Cl 5,7 Gef. Cl 5,9

4-Phenthiol-4'-oxybenzophenon,



1 g festes Diazoniumchlorid wurde in 250 ccm Wasser langsam erwärmt, bis die von 60° ab einsetzende N_2-Entwicklung aufhörte. Das zunächst harzige Phenol konnte aus Toluol in bräunlich gelben Krystallen vom Schmp. 159—160° erhalten werden. Lösungsfarbe in H_2SO_4-Konz. braunrot.

0,1163 g Subst.: 0,3174 g CO_2, 0,0487 g H_2O.

$C_{19}H_{14}O_2S$ Ber. C 74,46 H 4,6

Gef. „ 74,43 „ 4,7

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Notiz über Ester der Kaffeesäure

Von **Burckhardt Helferich** und **Fritz Vorsatz**

(Eingegangen am 7. Februar 1935)

Die soeben erschienene interessante Mitteilung F. Mauthners über den Kaffeesäuremethylester[1]) veranlaßt uns, kurz über unsere Erfahrungen mit Kaffeesäureestern zu berichten, die schon seit längerer Zeit vorliegen, deren Veröffentlichung jedoch für eine andere Stelle vorbehalten war.

Vor längerer Zeit erhielt Posner[2]) bei Versuchen, die Kaffeesäure mit Methanol zu verestern, zwei verschiedene Produkte. Nur das eine zeigte die Zusammensetzung des erwarteten Methylesters, war aber in Soda löslich. Nach Vereinfachung der Reaktion konnten wir dieses Produkt in guter Ausbeute und ohne erhebliche Bildung einer weiteren Substanz gewinnen. Es ist der Kaffeesäure-methyl-ester, der zwar auf Grund seiner beiden o-ständigen Hydroxyle in Soda löslich ist[3]), aus dieser Lösung aber mit Äther leicht ausgeschüttelt werden kann. Die gleichen Eigenschaften zeigen einige seiner auf die gleiche Weise hergestellten Homologen. Beweisend für das Vorliegen der Kaffeesäureester erscheinen uns die für Chlorogensäure in der Literatur beschriebenen Reaktionen, besonders die Eisenchloridreaktion (Farbumschlag mit Soda von Grün nach Braunrot) und die Nitritreaktion von Hoepfner[4]). Der Methylester konnte von uns auch durch einfaches Stehenlassen der Ansätze bei Zimmertemperatur nach einigen Tagen

[1]) Dies. Journ. [2] **142**, 33 (1935).
[2]) Dies. Journ. [2] **82**, 425 (1910).
[3]) Vgl. Chem. Zentralbl. **1905**, II, 1702 (Patent 164666).
[4]) Chem. Ztg. **1932**, 991.

gewonnen werden, also unter Bedingungen, die andere Umsetzungen sehr unwahrscheinlich machen. Die Analysenzahlen der Ester stimmen gut auf die zu erwartenden Formeln.

Darstellung der Kaffeesäureester

1 g Kaffeesäure, 10 g Methanol (oder die äquivalente Menge eines anderen Alkohols) und $^1/_2$ g Schwefelsäure werden 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dann in verdünnte (20 ccm etwa $^1/_2$ n) Sodalösung gegossen; diese Lösung wird mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird im Falle des Methylesters aus Wasser, sonst aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert oder in Äther gelöst und mit Petroläther gefällt. Die Farbe der Ester ist gelblich bis weiß. Korrigierte Schmelzpunkte der dargestellten Ester:

Methylester . .	162°	n-Propylester . .	127°
Äthylester . . .	149,5°	n-Butylester . . .	110°

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig.
I. v. W. g. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. Printed in Germany